

**Ana Raquel Monteiro Fonseca**

**Pirólise de óleos vegetais de elevada acidez**

Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia

Orientador: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves, FCT/UNL

**Setembro 2013**



## **FICHA TÉCNICA**

**Título:** Pirólise de óleos vegetais de elevada acidez

**Autora:** Ana Raquel Monteiro Fonseca

**Objetivo do presente trabalho:** Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia

**Orientação científica do trabalho:** Professora Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves (FCT/UNL)

**Contactos da autora:** Rua S.Tiago nº68 R/C, 4600-681 Lufrei, Amarante, Portugal

Correio eletrónico: raquel.fnsc@gmail.com

Telefone: (+351) 914025003

**Local:** Lisboa, Portugal

**Ano:** 2013

### **Copyright ©**

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

Não é autorizada a reprodução, total ou parcial, do conteúdo da presente dissertação, sem a autorização prévia do autor.

É autorizada a citação do conteúdo da presente dissertação, desde que acompanhada da respetiva referência bibliográfica, de acordo com as normas internacionais de citação de trabalhos científicos.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais que sempre me incentivaram e apoiaram em todas as minhas escolhas académicas, sem eles nada disto seria possível.

À professora Doutora Margarida Gonçalves, pela orientação e apoio no decurso de todo o trabalho, pelo esclarecimento de dúvidas, principalmente pelas técnicas experimentais partilhadas, por todo o trabalho realizado no laboratório e principalmente por me despertar interesse pela área da investigação.

À professora Doutora Benilde Mendes, pela forma que me acolheu no Mestrado em Energia e Bioenergia e por todo o apoio e interesse que sempre demonstrou por todos os alunos.

Aos meus amigos e colegas, em especial à minha amiga e companheira de vida académica Beta.

E a todos aqueles que me ajudaram de alguma forma, especialmente no início, o meu trabalho em laboratório.



## RESUMO

A presente dissertação tem como principal objetivo o aproveitamento de óleos vegetais de elevada acidez para a produção de biocombustíveis, através da pirólise. Testou-se a conversão termoquímica de óleos de girassol e de palma, brutos e usados em diferentes condições de ensaio: atmosfera de reação (vácuo ou azoto), temperatura (400°C ou 420°C) e tempo de reação (10min ou 30 min).

Os rendimentos de produtos líquidos variaram entre 64,4 e 89,6 (% m/m), obtendo-se o maior rendimento com óleo de palma usado, a 400 °C, 10 minutos e utilizando vácuo. Os rendimentos dos produtos gasosos variaram entre 10,4 e 19,5 (% m/m), obtendo-se o maior rendimento com óleo de girassol usado, a 420 °C, 30 minutos e atmosfera de azoto. Os rendimentos dos produtos sólidos variaram entre 0,4 e 8,3 (% m/m), obtendo-se o maior rendimento com óleo de girassol bruto a 420°C, 30 minutos e utilizando vácuo.

Os produtos gasosos foram analisados por GC-TCD registrando-se uma composição semelhante em todos os ensaios, predominando o monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano.

A média do poder calorífico superior dos bio-óleos foi de 40,03 (MJ/kg), com a exceção do bio-óleo obtido a partir de óleo de palma usado a 420°C, 30 minutos e utilizando vácuo, que apresentou um poder calorífico de 16,68 (MJ/Kg).

Os bio-óleos foram destilados de forma a isolar uma fração volátil (25-150°C), uma fração menos volátil ou pesada (130-190°C) e uma fração não destilável (> 190°C).

O maior rendimento da fração mais volátil foi de 59,2 (% m/m) e obteve-se a partir de bio-óleo de girassol usado, produzido a 420°C, 10 minutos, utilizando azoto; no caso da fração pesada o maior rendimento foi de 16,4 (% m/m) e resultou da destilação de bio-óleo de girassol usado, produzido a 420°C, 10 minutos e vácuo. O bio-óleo produzido a partir de óleo de palma, a 400°C, 10 minutos e vácuo apresentou a maior quantidade relativa de fração não destilável (61,1 % m/m).

A análise dos produtos líquidos por GC-FID, revelou que na fração mais volátil predominaram compostos com número de carbonos entre  $C_7$  a  $C_{10}$ , enquanto na fração menos volátil predominaram compostos com número de carbonos entre  $C_{16}$  a  $C_{18}$  ou superiores.

A média do poder calorífico superior dos produtos sólidos (bio-carvões) foi de 36,14 (MJ/kg).

**Palavras-chave:** Pirólise, biocombustíveis, óleos vegetais usados.





## ABSTRACT

The main objective of the present work is the valorization of vegetable oils with high acidity for biofuel production using pyrolysis. The thermochemical conversion of sunflower oil and palm oil, both crude and used oils, was tested in different conditions: reaction atmosphere (vacuum or nitrogen), temperature (400 ° C or 420 ° C) and reaction time (10 min or 30 min).

Liquid products yields ranged from 64.4 and 89.6 (% w/w) and the highest yield was obtained with used palm oil, at 400 ° C, 10 minutes and using vacuum. The gas products yields ranged from 10.4 and 19.5 (% w/w), and the highest yield was obtained with used sunflower oil, at 420°C, 30 minutes and nitrogen atmosphere. The yields of solid products range between 0.4 and 8.3 (% w/w) and the highest yield was obtained with crude sunflower oil, at 420 ° C, 30 minutes and using vacuum.

The gas products were analyzed by GC-TCD and a similar composition (mainly carbon monoxide, carbon dioxide and methane) was determined in all experiments.

The average high heating value of the bio-oils was of 40.03 (MJ / kg), with the exception of the bio-oil produced with used palm oil, at 420 ° C, 30 minutes and vacuum atmosphere that presented a high heating value of 16.68 (MJ/Kg).

The bio-oils were distilled to isolate a volatile fraction (25-150°C), a less volatile or heavy fraction (130-190°C) and a non-distillable fraction (>190°C).

The highest yield of the volatile fraction was of 59,2 % w/w and was obtained from sunflower bio-oil produced at 420°C, for 10 min, with nitrogen; in the case of the heavy fraction the highest yield was of 16,4 % w/w and resulted from the distillation of sunflower bio-oil produced at 400°C, for 10 min, under vacuum. The bio-oil obtained from palm oil, at 400°C, for 10 min, under vacuum presented the highest relative amount of non-distillable fraction (61,1 % w/w).

The analysis of the distillates using GC-MS revealed that the volatile fraction was mainly composed by compounds between C7 a C10 while in the less volatile fraction were found components with carbon numbers between C16 to C18 or higher.

The average of the higher calorific value of the solid products (biochars) was of 36,14 MJ/kg.

**Keywords:** Pyrolysis, biofuels, waste vegetable oils.



## ÍNDICE DE MATÉRIAS

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XV
ÍNDICE DE TABELAS .....	XVII
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Biocombustíveis e biolíquidos .....	2
1.2. Processos de conversão .....	4
1.2.1. Processos de conversão termoquímicos .....	5
1.2.1.1. Pirólise.....	8
1.2.1.2. Parâmetros de controlo do processo de pirólise .....	12
1.2.1.3. Mecanismos de pirólise .....	14
1.3. Óleos e gorduras.....	15
1.3.1. Óleo de girassol.....	16
1.3.2. Óleo de palma.....	17
1.3.3. Óleos vegetais usados.....	18
1.3.1.1. Pirólise de óleos e gorduras.....	18
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	22
2.1. Caracterização das matérias-primas .....	22
2.1.1. Densidade .....	22
2.1.2. Índice de acidez.....	23
2.1.3. Análise elementar .....	24
2.2. Ensaio de pirólise.....	24
2.2.1. Equipamento utilizado.....	25
2.2.2. Metodologia de ensaio .....	27
2.2.2.1. Medição do gás introduzido .....	29
2.3. Cálculo do rendimento dos produtos de pirólise .....	29
2.4. Caracterização dos produtos gasosos .....	31
2.5. Caracterização do bio-óleo.....	31
2.5.1. Destilação dos produtos líquidos.....	32
2.5.2. Caracterização dos produtos líquidos por GC-FID .....	33
2.6. Caracterização dos produtos sólidos .....	36
2.6.1. Análise imediata.....	38

2.6.2. Poder calorífico superior .....	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
3.1. Caracterização das matérias-primas .....	40
3.1.1. Densidade e índice de acidez.....	40
3.1.2. Perfil de ácidos gordos .....	41
3.1.3. Análise elementar .....	42
3.2. Ensaio de pirólise.....	43
3.2.1. Balanço de massas.....	45
3.3. Rendimento dos produtos de pirólise .....	46
3.3.1. Comparação entre as matérias-primas.....	47
3.3.2. Efeito da temperatura de reação .....	48
3.3.3. Efeito do tempo de reação .....	49
3.3.4. Efeito da atmosfera de reação .....	51
3.4. Composição dos produtos gasosos .....	51
3.4.1. Comparação entre as matérias-primas.....	53
3.4.2. Efeito da temperatura de reação .....	54
3.4.3. Efeito do tempo de reação .....	55
3.4.4. Efeito da atmosfera de reação .....	57
3.5. Caracterização dos bio-óleos.....	57
3.6. Rendimento da destilação dos produtos líquidos .....	60
3.6.1. Comparação entre as matérias-primas.....	62
3.6.2. Efeito da temperatura de reação .....	63
3.6.3. Efeito do tempo de reação .....	64
3.6.4. Efeito da atmosfera de reação .....	66
3.7. Composição dos produtos líquidos destiláveis.....	66
3.7.1. Destilação simulada dos produtos líquidos por GC-FID.....	66
3.7.1.1. Comparação entre as matérias-primas.....	69
3.7.1.2. Efeito da temperatura de reação .....	71
3.7.1.3. Efeito do tempo de reação .....	73
3.7.1.4. Efeito da atmosfera de reação .....	76
3.8. Caracterização dos bio-carvões .....	76
3.8.1. Análise imediata, análise elementar e poder calorífico .....	77
4. CONCLUSÕES .....	79
5. SUGESTÕES .....	83
6. BIBLIOGRAFIA .....	84

ANEXO I – EXEMPLOS DE PERFIS DE VARIAÇÃO DE PRESSÃO E TEMPERATURA DURANTE OS ENSAIOS DE PIRÓLISE .....	91
ANEXO II - EXEMPLOS DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-TCD DA ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS .....	93
ANEXO III – EXEMPLOS DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-FID DA ANÁLISE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DESTILADOS .....	97



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produção de energia mundial. Adaptado: (INNOVATIVE CLEAN ENERGY) .....	1
Figura 1.2 - Evolução da produção de biodiesel na União Europeia e em alguns países em particular (EUROPEAN BIODIESEL BOARD). .....	3
Figura 1.3 - Processos de conversão da biomassa, produtos e aplicações. ....	5
Figura 1.4 - Aplicações do bio-óleo .Adaptado: (J.G. Brammer, 2006). ....	12
Figura 1.5 – Reação de formação de um triglicérido .....	15
Figura 1.6 - Composição dos vários produtos resultantes do Petróleo (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS). ....	19
Figura 1.7 - Cracking secundário. (A) descarboxilação; (B) descarbonilação. ....	20
Figura 1.8 – Produtos resultantes do processo de cracking de triglicerídeos. (QUÍMICA NOVA INTERATIVA) .....	21
Figura 2.1 – Matérias-primas seleccionadas. ....	22
Figura 2.2 - Imagem real do reactor de pirólise. ....	25
Figura 2.3 - Imagem real do reactor de pirólise (vista aproximada). ....	25
Figura 2.4 – Medidor de gás.....	29
Figura 2.5 – Bio-óleos obtidos por pirólise. ....	31
Figura 2.6 - Sistema de destilação fracionada. ....	32
Figura 2.7 – Cromatografo gasoso com detector FID .....	34
Figura 2.8 - Sistema de descontaminação dos bio carvões por Soxhlet. ....	37
Figura 3.1 – Perfil da variação de temperatura e pressão durante o ensaio de pirólise de óleo de girassol bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo. ....	45
Figura 3.2 – Comparação dos rendimentos dos produtos de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo. ....	47
Figura 3.3 – Efeito da temperatura de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo. ....	48
Figura 3.4 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo.....	49
Figura 3.5 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto.....	50
Figura 3.6 - Efeito da atmosfera de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto.....	51
Figura 3.7 - Comparação da composição dos produtos gasosos de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo. ....	53
Figura 3.8 – Efeito da temperatura de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo.....	54
Figura 3.9 - Efeito do tempo de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo.....	55
Figura 3.10 - Efeito do tempo de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto.....	56
Figura 3.11 - Efeito da atmosfera de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto .....	57
Figura 3.12 - Comparação do poder calorifico superior dos vários bio-óleos obtidos.....	59

Figura 3.13 – Matérias-primas selecionadas e respectivos exemplos das frações obtidas por destilação.....	61
Figura 3.14 - Comparação dos rendimentos da destilação dos produtos líquidos de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo.....	62
Figura 3.15 - Efeito da temperatura de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo. ....	63
Figura 3.16 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo. ..	64
Figura 3.17 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto ....	65
Figura 3.18 - Efeito da atmosfera de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto.....	66
Figura 3.19 – Cromatograma de GC-FID correspondente ao padrão de carbonos, analisado nas condições usadas para a fração mais volátil (1ª Fração). ....	68
Figura 3.20 - Cromatograma de GC-FID correspondente ao padrão de carbonos, analisado nas condições usadas para a fração menos volátil (2ª Fração) .....	68
Figura 3.21 - Comparação da composição da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo.....	69
Figura 3.22 - Comparação da composição da 2ª fração dos produtos líquidos destiláveis de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo.....	70
Figura 3.23 - Efeito da temperatura de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo.....	71
Figura 3.24 - Efeito da temperatura de reação nos rendimentos da 2ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo.....	72
Figura 3.25 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo. ....	73
Figura 3.26 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da 2ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo. ....	74
Figura 3.27 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto. ....	75
Figura 3.28 - Efeito da atmosfera de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto. ....	76
Figura 3.29 - Comparação do teor de oxigénio e o poder calorífico superior dos vários bio-carvões obtidos.....	78



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Comparação entre os processos de liquefação e pirólise (Ayhan Demirbas, 2001)..	7
Tabela 1.2 - Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. Adaptado: ( Ayhan Demirbas, 2009).	10
Tabela 1.3 - Valor médio dos ácidos gordos presentes em diferentes óleos vegetais. Adaptado: (OLIVEIRA M.F. et al., 2004; CHEMPRO).	17
Tabela 2.1 – Temperaturas a que se determinaram as densidade dos óleos	23
Tabela 2.2- Condições utilizadas no programa de GC-FID para análise da 1ª fração.	35
Tabela 2.3 - Condições utilizadas no programa de GC-FID para análise da 2ª fração.	35
Tabela 3.1 – Densidade e índice de acidez dos óleos.	40
Tabela 3.2 - Valor médio dos ácidos gordos presentes em diferentes óleos vegetais.	42
Tabela 3.3 - Concentração em peso seco dos elementos presentes nos óleos e o poder calorifico superior (PCS).	42
Tabela 3.4 – Condições operacionais selecionadas para cada ensaio.	43
Tabela 3.5 – Massas obtidas nos ensaios de pirólise e erro de fecho.	46
Tabela 3.6 – Rendimentos obtidos nos ensaios de pirólise e erro de fecho relativo.	46
Tabela 3.7 –Concentração relativa dos gases presentes nos produtos gasosos obtidos em cada ensaio de pirólise.	52
Tabela 3.8 – Concentração em peso seco dos elementos presentes nos bio-óleos e o poder calorifico superior (PCS).	58
Tabela 3.9 – Número de carbonos, respectivos pontos de ebulição e tempos de retenção considerados na análise por GC-FID para cada uma das frações destiladas.	67
Tabela 3.10 - Concentração em peso seco dos elementos presentes nos bio-carvões, teor de cinzas e o poder calorifico superior (PCS).	77



## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de energia tem vindo a aumentar de forma contínua ao longo dos anos, devido ao rápido crescimento da população e da industrialização, Figura 1.1. Atualmente, esta procura de energia é sustentada pelas fontes de energia convencionais como o carvão, petróleo e gás natural, as quais trazem alguns problemas ambientais, nomeadamente as emissões de gases de efeito de estufa. No entanto para além destas fontes de energia se encontrarem concentradas em apenas algumas regiões do mundo, prevê-se ainda que estas atinjam o seu limite de produção máximo nos próximos anos (Ayhan Demirbas, 2009; H.B.Goyal et al. 2006). Apesar dos combustíveis convencionais, principalmente o petróleo e gás natural, permanecerem provavelmente como as fontes de energia mais importantes para o mundo nas próximas décadas, tem havido no entanto uma crescente preocupação a nível mundial pelas questões ambientais e pela sustentabilidade energética, e uma concentração de esforços na procura de uma maior flexibilização possível de opções no campo energético (Ayhan Demirbas, 2009). Para tal é fundamental inverter o atual quadro de consumo dependente de poucas fontes energéticas, para uma estrutura de consumo com uma maior variedade de fontes energéticas.

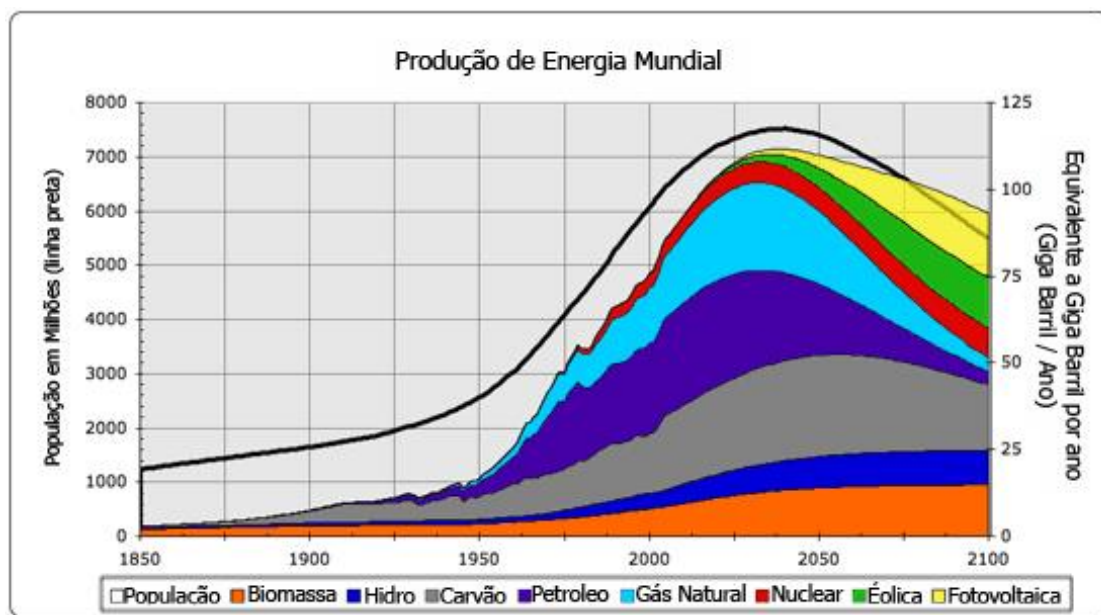


Figura 1.1 - Produção de energia mundial. Adaptado: (INNOVATIVE CLEAN ENERGY)

A bioenergia surge então como uma das formas mais importantes para mitigar as emissões de gases de efeito de estufa e substituir os atuais combustíveis convencionais mais utilizados.

Um dos recursos renováveis, que tem suscitado grande interesse da comunidade científica, é a biomassa, que se define como toda a matéria orgânica suscetível de ser transformada em energia. Além disso, a energia proveniente da biomassa é considerada durável, uma vez que se pode garantir o seu ciclo, e também renovável no sentido de que toda a energia da biomassa vem de processos biológicos que utilizam

energia solar. Assim, esse recurso deve ser inserido cada vez mais de uma maneira sustentável e ambientalmente saudável no processo produtivo (Ayhan Demirbas, 2001). Além disso, não contribui para a acumulação de dióxido de carbono na atmosfera terrestre, ou seja todo o dióxido de carbono libertado durante o uso da biomassa é novamente absorvido no processo de fotossíntese na sua formação (Jacques Lédé, 1999)

Nas últimas décadas a pirólise de biomassa tem ganho um novo impulso como uma potencial fonte para a produção de energia, combustíveis para o sector automóvel e produção de substâncias químicas em concentrações economicamente recuperáveis. Na pirólise destaca-se a produção de biocombustíveis e biolíquidos que podem ser produzidos a partir de várias matérias-primas e que são uma alternativa viável em termos de combustíveis renováveis. Estes produtos podem ser adaptados aos combustíveis refinados ou adicionado aos produtos refinados do petróleo (Ayhan Demirbas, 2001).

Em particular a pirólise de triglicerídeos, ou seja óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, possibilita a conversão dos triglicerídeos em compostos com propriedades físico-químicas semelhantes às da gasolina e do diesel. Esse processo foi amplamente utilizado durante a Segunda Guerra Mundial para o fornecimento de hidrocarbonetos na China (Fangrui Ma et al., 1999).

Diante o exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o efeito de vários parâmetros de controlo do processo de pirólise de óleos vegetais de levada acidez, de modo a avaliar os seus efeitos em termos de conversão e rendimento dos produtos obtidos, com vista a produção de biocombustíveis.

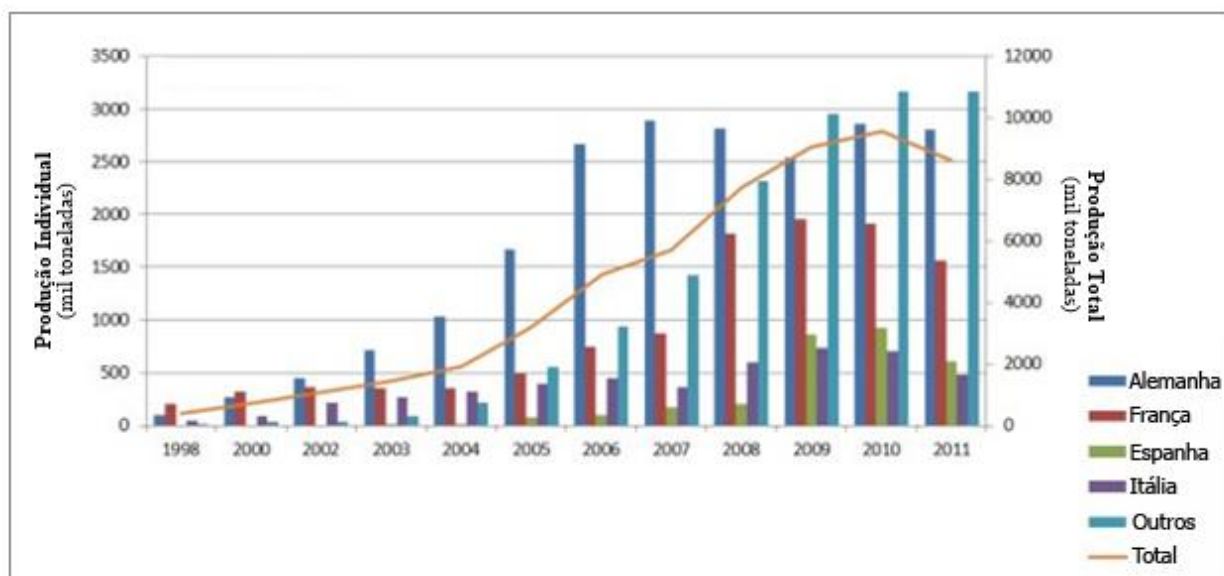
### **1.1. Biocombustíveis e biolíquidos**

A utilização de óleos vegetais como combustível remonta ao final do século XIX quando Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou nos seus ensaios petróleo e óleo de amendoim como combustível. Entre as décadas de 30 e 40 do século XX, os óleos vegetais puros continuaram a ser usados nos motores com ciclo diesel, mas as suas aplicações ficaram reduzidas a situações de emergência, como as de guerra (Fangrui Ma et al, 1999).

As crises de petróleo incentivaram o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados, com propriedades físico-químicas próximas às dos combustíveis fósseis, com o objetivo da substituição total ou parcial destes. De fato, a crise de petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial fez com que investigadores de diversos países procurassem alternativas, surgindo assim na Bélgica a ideia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel. Outros países como a França e os Estados Unidos desenvolveram também pesquisas nesse sentido. Outro processo investigado foi a pirólise dos óleos e gorduras para a produção

de um biocombustível chamado de bio-óleo e chegou mesmo a ser utilizado em larga escala na China como principal fonte de substituição do petróleo (Paulo A.Z. Suarez et al., 2007).

Com o final da Segunda Guerra Mundial e a normalização do mercado mundial de petróleo, o biodiesel e o bio-óleo foram temporariamente abandonados. Só a partir da década de 1970, com as sucessivas crises no mercado internacional do petróleo, é que o biodiesel reaparece como principal alternativa ao diesel. Hoje, em países como o Brasil, França, Alemanha, Áustria e Estados Unidos, a produção e o uso comercial do biodiesel são uma realidade. Em 2011, a Europa contou com uma produção de 8.607 milhões de toneladas de biodiesel, Figura 1.2 (European Biodiesel Board).



**Figura 1.2 - Evolução da produção de biodiesel na União Europeia e em alguns países em particular (EUROPEAN BIODIESEL BOARD).**

A União Europeia na Diretiva 2009/28/CE promove o uso de energia proveniente de fontes renováveis, tendo como objetivo global de 20% para toda a União Europeia até 2020. Estabelece ainda critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis e biolíquidos e contém uma meta de 10% de energias renováveis no sector dos transportes. Prevê-se assim, que até 2020 os biocombustíveis sejam responsáveis por 9 a 10% da energia consumida no sector dos transportes da União Europeia.

Nesta diretiva encontram-se ainda definidos biolíquidos “combustíveis líquidos para fins energéticos, com exceção dos destinados aos transportes, incluindo eletricidade, aquecimento e arrefecimento, produzidos a partir de biomassa”, e biocombustíveis “combustíveis líquidos ou gasosos para os transportes, produzidos a partir de biomassa” (Diretiva 2009/28/CE, 2009).

Os biocombustíveis são então derivados da biomassa e podem substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de produção de energia. Atualmente os biocombustíveis, possuem dois grandes produtos, o etanol e o biodiesel. O etanol, no Brasil por exemplo, é obtido a partir da fermentação do caldo de cana, nos EUA a partir de

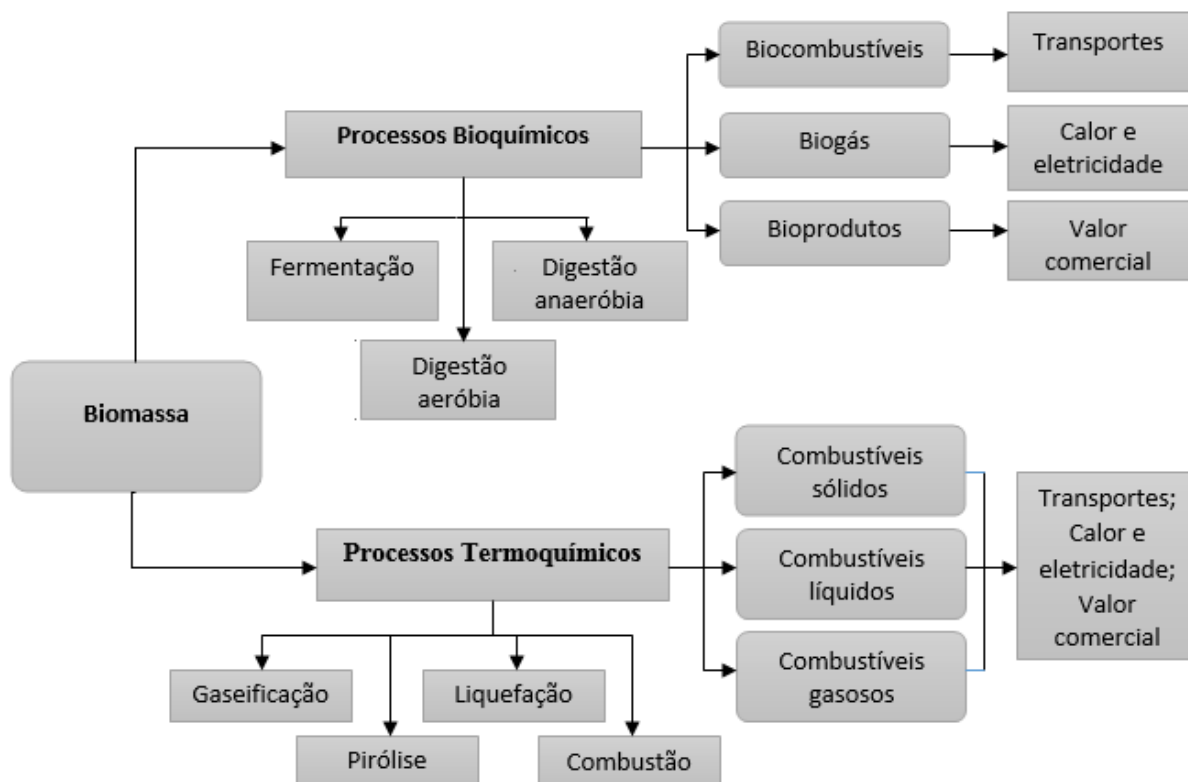
grãos, como o milho. O biodiesel é produzido principalmente a partir de óleos vegetais, porém pode ser obtido, também, a partir de qualquer gordura vegetal ou animal (M.J. Haas, 2012).

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos gordos com monoalcoóis de cadeia curta, como o metanol ou o etanol, obtida por processos de transesterificação ou esterificação. Apesar das suas propriedades possibilitarem a substituição do diesel, a composição química do biodiesel é bem diferente da do diesel, pois o diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos, apresentando em baixas concentrações átomos de enxofre, oxigénio e azoto (M.J. Haas, 2012).

A transesterificação é um processo químico que consiste na reação de óleos vegetais com álcoois (metanol ou etanol) e uma base (hidróxido de sódio ou de potássio). Os produtos dessa reação química são a glicerina e uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos (biodiesel) (Fangrui Ma, 1999).

## **1.2. Processos de conversão**

As principais tecnologias de conversão que permitem o aproveitamento energético da biomassa podem ser classificadas em processos termoquímicos e bioquímicos. Na Figura 1.4 são demonstrados os processos de conversão e os seus possíveis produtos. A combustão, gaseificação, liquefação e pirólise são exemplos de processos termoquímicos, que se caracterizam pelo fornecimento de calor à biomassa, na presença ou não de algum agente oxidante fornecido ao sistema. No caso da pirólise e da liquefação, o aquecimento é realizado na ausência de agente oxidante. Para o caso da gaseificação, há a presença de um agente oxidante em quantidades inferiores às quantidades estequiométrica (necessária para oxidar todo o carbono do combustível). Na combustão, o processo realiza-se em quantidades de agente oxidante maiores ou iguais à estequiométrica (H.B.Goyal et al. 2006). Cada um destes processos conduz a um conjunto de produtos e utilizam diferentes configurações de equipamentos que operam de modo particular. Mais à frente será dada uma explicação mais detalhada dos processos termoquímicos.



**Figura 1.3 - Processos de conversão da biomassa, produtos e aplicações.**

Dentro dos processos bioquímicos podem ser citadas a fermentação, que consiste num processo biológico anaeróbico para a conversão de açúcar em etanol e metanol em menor proporção, por meio da ação de microrganismos, que normalmente são as leveduras. E a digestão anaeróbica para a produção de biogás, processo que ocorre na ausência de ar e a decomposição da biomassa é realizada por meio da ação de bactérias. O biogás é composto essencialmente por metano (50 a 70%) e dióxido de carbono. O efluente gerado nesse processo pode ser utilizado como fertilizante (M.F. Demirbas, 2006).

#### 1.2.1. Processos de conversão termoquímicos

Os processos de conversão termoquímicos, pensa-se serem uma grande promessa na forma de obter de modo mais eficiente e económico a conversão da biomassa em combustíveis de maior poder calorífico (Hasan, 2011). Uma abordagem integrada da produção de produtos químicos e combustíveis é uma possibilidade interessante para a sua implementação a curto prazo (S.Yorgun et al., 2001).

Os processos termoquímicos que existem para transformar a biomassa em energia são a combustão, gaseificação, liquefação e pirólise (H.B.Goyal et al. 2006).

- Combustão

Entre os processos termoquímicos, a combustão corresponde à queima da biomassa para a conversão da energia química inerente à biomassa em calor. Este processo envolve temperaturas elevadas entre os 800°C e os 1000°C, e opera com um excesso de oxigénio (A.V. Bridgwater et al., 2003). Os incineradores mais populares para aplicações 100% de biomassa são as caldeiras tipo “*stoker*” e de leito fluidizado, embora a co-combustão de pequenas proporções de biomassa com carvão em grandes fornos de combustão tenha atraído um grande interesse (A.V. Bridgwater et al., 2002). Dependendo da composição dos combustíveis, do projeto do incinerador e das condições de operação, a combustão de biomassa pode levar a emissões de CO (monóxido de carbono), HC (hidrocarbonetos), PAH (hidrocarbonetos poliaromáticos), fuligem, material particulado (partículas não queimadas e cinzas), NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, HCl, SO<sub>2</sub>, sais, dioxinas e metais pesados (J.E. Hustad, 1995).

Os poluentes não queimados tem origem na combustão incompleta e podem ser efetivamente reduzidos se o ar da combustão for misturado de forma homogénea a uma razão ótima de combustível/ar e se a queima ocorrer a uma temperatura de combustão elevada e com um tempo de residência suficiente (J.E. Hustad, 1995). As cinzas consistem na fração não combustível da biomassa.

- Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão termoquímico, que a partir de materiais com base em carbono, produz um produto gasoso com um poder calorífico útil, que pode ser utilizado como gás combustível ou como gás de síntese para posterior utilização. Esse processo é realizado a temperaturas elevadas, tipicamente entre os 800°C e os 900°C, com a oxidação parcial da matéria-prima, visando otimizar a produção de gás (A.V. Bridgwater et al., 2003). Essa conversão é realizada em vários tipos de reatores denominados gaseificadores.

O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio e dependendo das condições metano, azoto, hidrocarbonetos leves e vapor de água. As proporções variam de acordo com as condições de processo, entre elas o agente de gaseificação, o método, a matéria-prima e as condições de operação (Ayhan Demirbas, 2001).

O processo de gaseificação da biomassa compreende as seguintes etapas: secagem para a evaporação da humidade; pirólise para a obtenção de gases, vapores e carvão; e gaseificação ou oxidação parcial do carvão e gases produzidos na pirólise. Nesse processo, podem ser utilizados diferentes tipos de agentes de gaseificação, o ar, oxigénio e vapor de água. No caso da utilização de oxigénio, o gás produzido apresenta um maior poder calorífico, pois são reduzidas as perdas de energia associadas à presença de gases inertes que diluem os gases produzidos, como é o caso do azoto, que constitui aproximadamente



cerca de 80% do volume do ar atmosférico. No entanto, fatores económicos relacionados com o elevado custo do oxigénio são uma limitação (A.V. Bridgwater et al., 2003).

A gaseificação de biomassa é responsável pela conversão da matéria-prima em produtos intermediários mais valiosos, menos poluentes com melhores condições de transporte, eficiência de combustão e que também podem servir como matéria-prima para outros processos. Os gases produzidos são mais fáceis e mais versáteis de usar do que a biomassa original, isto é, podem ser queimados para produzir calor e vapor em turbinas a gás para produzir eletricidade, ou como matéria-prima para a obtenção de combustíveis líquidos via síntese de *Fischer-Tropsch* (A.V. Bridgwater et al., 2003).

As tecnologias de gaseificação da biomassa têm sido demonstradas com sucesso à escala de protótipos e industrial. Porém existem ainda algumas desvantagens, incluindo elevados custos de investimento em reatores, transporte e armazenamento dos produtos, quando comparadas às energias produzidas a partir dos combustíveis fósseis (A.V. Bridgwater et al., 2003).

- Liquefação

A liquefação é um processo termoquímico de transformação da biomassa em produtos líquidos por meio de um processo a altas pressões e baixas temperaturas na presença de um catalisador. Nesse processo, a carga é uma suspensão da biomassa num solvente e a reação é conduzida sob uma atmosfera redutora de hidrogénio e/ou monóxido de carbono. Normalmente, é utilizada água como solvente, mas também são utilizados outros solventes orgânicos, como fenóis, álcoois, óleo creosoto e etileno glicol. Os sais alcalinos agem como catalisadores, provocando a hidrólise das macromoléculas constituintes da biomassa formando fragmentos menores, principalmente os grupos cetónicos que constituem o óleo obtido como produto final (Ayhan Demirbas, 2000).

A liquefação e a pirólise são processos termoquímicos diferenciados que ocorrem na ausência de oxigénio. No entanto, ambos decompõem termicamente os compostos orgânicos da biomassa em produtos líquidos (J.G. Brammer et al., 2006). No caso da liquefação, como referido anteriormente, as macromoléculas são decompostas em fragmentos de moléculas leves na presença de um catalisador apropriado. Ao mesmo tempo, esses fragmentos, que são instáveis e reativos, repolimerizam num composto oleoso. Na pirólise os fragmentos leves dos compostos são convertidos num composto oleoso, por meio de reações da fase gasosa (J.G. Brammer et al., 2006). As diferenças das condições de processo para a liquefação e pirólise são demonstradas na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1 - Comparação entre os processos de liquefação e pirólise (Ayhan Demirbas, 2001).**

Processo	Temperatura (°C)	Pressão	Secagem
Liquefação	252 - 327	5 – 20	Desnecessária
Pirólise	400 - 1000	0,1 – 0,5	Necessária

O líquido obtido por liquefação apresenta uma melhor qualidade quando comparado ao derivado da pirólise, uma vez que possui um menor teor de oxigénio e, conseqüentemente, um maior poder calorífico, porém o de pirólise possui uma menor viscosidade (Ayhan Demirbas, 2001).

No entanto, o interesse pela liquefação é baixo pois o seu desenvolvimento requer reatores de alimentação de combustível complexos e mais caros, do que os que são utilizados nos processos de pirólise, tornando-o assim num processo com custos mais elevados comparativamente aos outros processos. Já a pirólise é um processo mais atrativo, pois a biomassa e os resíduos sólidos, que são difíceis e caros de administrar podem ser convertidos em produtos líquidos que apresentam muitas vantagens no transporte, armazenamento, manipulação, combustão e flexibilidade de produção e de comercialização (Peter McKendry, 2002).

#### 1.2.1.1. Pirólise

A pirólise é a degradação térmica de materiais macromoleculares na presença de quantidades significativamente reduzidas, ou mesmo na ausência de oxigénio, que ocorre pelo aquecimento da biomassa a temperaturas que podem variar entre 400°C e os 1000°C, tendo como objetivo obter produtos com maior potencial energético e propriedades de uso, melhores que as da biomassa inicial. Esse processo implica a rutura de ligações C-O e formação de ligações C-C. É um processo de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida, enquanto a outra parte é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Posteriormente, esses produtos primários combinam entre si para formar moléculas mais complexas, tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (Dinesh Mohan et al., 2006; Dulcínea Santos et al., 2010).

Os fenómenos que se desencadeiam na pirólise quando uma partícula sólida é aquecida numa atmosfera inerte, são destacados pelas seguintes etapas:

- I. O calor é transferido para a partícula: (a) por condução no interior da partícula sólida, (b) convecção no interior dos poros da partícula e (c) convecção e irradiação da superfície da partícula.
- II. A temperatura interna da partícula aumenta causando: (a) remoção da humidade presente na partícula de biomassa e (b) ocorre uma pré-pirólise e reações principais, que resultam na libertação dos voláteis e formação do resíduo sólido devido ao aumento da temperatura.
- III. Transferência de calor entre os voláteis quentes, ainda não pirolisados, que depois de arrefecidos dão origem à fase aquosa.
- IV. Alguns dos voláteis fluem através dos poros da partícula e condensam-se dando origem ao bio-óleo, e o resíduo sólido dá origem ao resíduo carbonoso.

V. Devido às interações autocatalíticas, ocorrem reações secundárias e as reações de pirólise continuam a uma taxa dependente da temperatura (B.V. Babu et al., 2004).

Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de cracking, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação, com a formação de produtos líquidos, sólidos e gasosos.

O produto gasoso é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e quantidades menores de hidrogénio e hidrocarbonetos leves (A.V. Bridgwater, 2003). Entre os produtos gasosos obtidos, o monóxido de carbono é o de maior importância na conversão térmica da biomassa, uma vez que é o principal produto das reações de decomposição secundárias, servindo como indicador da extensão das reações de decomposição que ocorrem durante o processo (Philipp Morf, 2002). Os gases pirolíticos apresentam poder energético, podendo ser injetados e utilizados no próprio processo para secagem da biomassa e na produção de energia para abastecer o sistema, o que torna o processo autossustentável (A.V. Bridgwater, 2003). Além disso, esses gases contêm uma mistura de médio poder calorífico podendo ser usados como combustível industrial. Outra possibilidade é a aplicação como gás de síntese (H.B. Goyal et al., 2008).

O produto líquido (bio-óleo) consiste de duas fases, uma fase aquosa contendo uma grande variedade de compostos organo-oxigenados de baixo peso molecular, e uma fase contendo compostos orgânicos insolúveis de elevado peso moléculas denominado bio-óleo (Ayhan Demirbas 2001; Peter Mckendry, 2002).

O produto sólido produzido é carbono vegetal residual (carvão), que apresenta uma maior densidade energética por m<sup>3</sup> do que o combustível original e que, ao ser queimado, não liberta fumo, sendo utilizado tradicionalmente para uso doméstico como combustível sólido limpo. Pode ainda ser utilizado em vários processos indústrias, devido às suas propriedades adsorventes. Essas propriedades podem ser melhoradas com o aumento da temperatura e do tempo de permanência durante o processo de pirólise, que são responsáveis pelas reações secundárias que aumentam a porosidade do carvão (A.V. Bridgwater, 2003).

A quantidade obtida desses três produtos principais depende da composição química da biomassa e das condições de operação no processo. No processo em que são utilizadas baixas temperaturas e longos tempos de residência, obtém-se um máximo de produto sólido com quantidades moderadas de subproduto líquido, as temperaturas moderadas e curtos tempos de residência favorecem os grandes rendimentos de líquido. Já as altas temperaturas e longos tempos de residência levam à formação de gases (A.V. Bridgwater, 2003). Esses processos diferem em termos de processos químicos, rendimentos globais e qualidade de produtos. Na Tabela 1.2, são demonstrados os principais produtos obtidos para as diferentes condições do processo de pirólise.

**Tabela 1.2 - Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. Adaptado: ( Ayhan Demirbas, 2009).**

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta (carbonização)	horas/dias	300 - 500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5 - 30 minutos	400 - 600	Baixa	Bio-óleo, carvão e gás
Pirólise rápida	0,5 – 5 segundos	400 - 650	Alta	Bio-óleo
Pirólise flash				Bio-óleo
- Líquidos	< 1 segundo	400 – 650	Alta	
- Gases	< 1 segundo	> 650	Alta	Produtos químicos e gás combustível
Ultra-rápida	< 0,5 segundos	1000	Muito alta	Produtos químicos e gás combustível

A pirólise lenta, também denominada de carbonização, tem como produto principal o carvão e ocorre aproximadamente a 400°C, com taxas de aquecimento lentas e tempos de residência de vapor que chegam a horas e até mesmo dias. Esse vapor, que permanece em contacto com a matriz leva a reações secundárias priorizando a produção de carvão. Já a pirólise rápida ocorre a temperaturas próximas de 500°C, com rápidas taxas de aquecimento e tempos de residência inferiores a 3 segundos (Dinesh Mohan et al., 2006).

Atualmente o maior interesse em relação à pirólise esta diretamente voltado para a obtenção de produtos líquidos, devido à sua elevada densidade energética e potencial para substituir os combustíveis líquidos derivados do petróleo. Podendo ser transportado, armazenado e manuseado com maior facilidade e menor custo do que a biomassa sólida. Além disso, o processo de pirólise é um processo simples podendo funcionar termicamente de forma autónoma, uma vez que os gases produzidos no próprio processo podem ser utilizados para o aquecimento do sistema, apresentando assim um balanço energético positivo o que é visto como uma vantagem, (A.V. Bridgwater et al., 2000).

- Bio-óleo

O bio-óleo é uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados (Flavia C. et al., 2007). Assim, além de ter propriedades físico-químicas semelhantes às da gasolina e do diesel, a sua composição química é muito semelhante aos combustíveis fósseis.

O bio-óleo, também conhecido como óleo de pirólise, é um líquido de cor castanho-escuro, quase negro, e odor característico a fumo com uma composição elementar próxima da biomassa. O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada pela

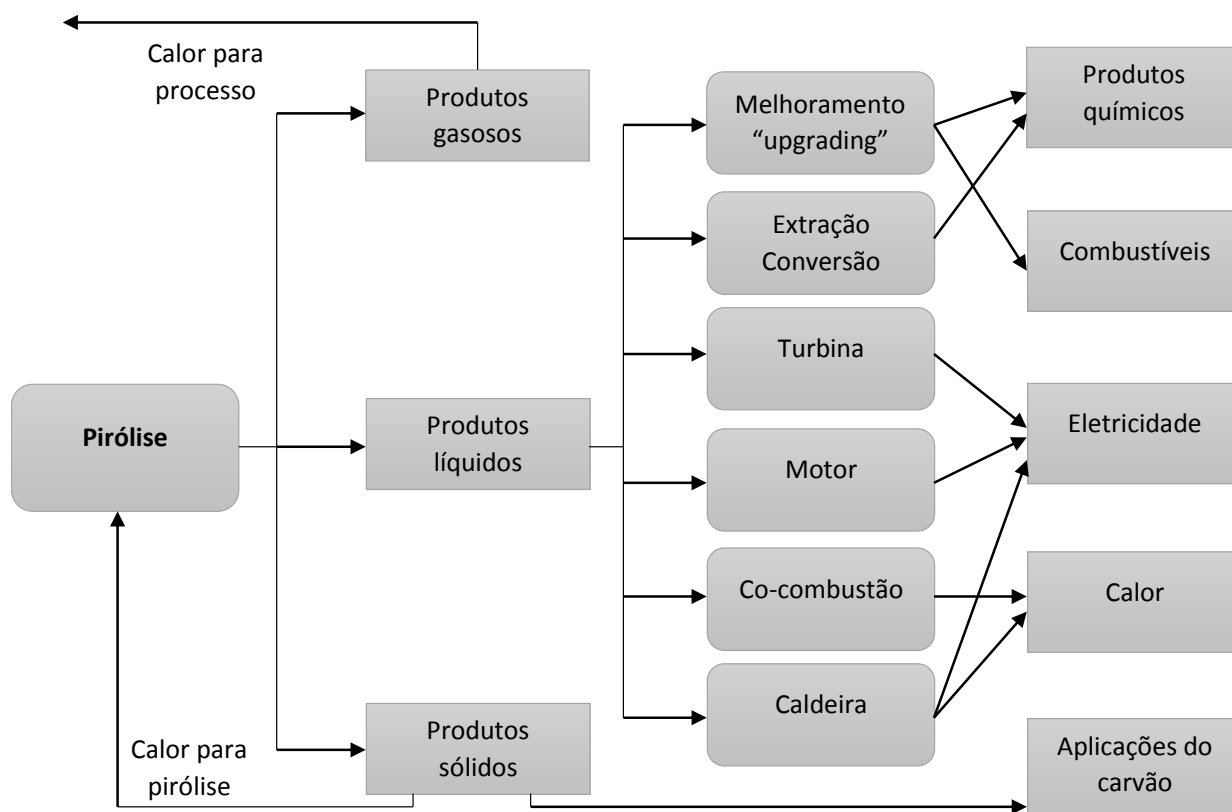
humidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos provenientes das cinzas. A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação (A.V. Bridgwater et al., 2003; R. Fahmi et al., 2007).

O bio-óleo é solúvel em solventes polares, mas completamente imiscível em hidrocarbonetos, é instável, podendo sofrer processos de polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando num aumento da viscosidade e na separação de fases. No armazenamento do bio-óleo a adição de solventes como metanol e etanol ajudam a melhorar a estabilidade (A.V. Bridgwater, 2003).

Os principais problemas do uso de bio-óleo como combustível são a sua baixa volatilidade, difícil ignição, elevada viscosidade, formação de coque e corrosividade. Por isso, o bio-óleo deve ser melhorado para ser utilizado como substituto direto dos combustíveis derivados do petróleo como o diesel e a gasolina. No entanto, o bio-óleo tem sido usado com sucesso em caldeiras e tem mostrado potencial para a sua utilização em motores a diesel e turbinas (J.G. Brammer et al., 2006). Algumas das experiências mais relevantes no uso de bio-óleo foram relatadas por Chiaramonti (David Chiaramonti et al., 2007), nomeadamente a sua utilização em motores a diesel, turbinas a gás e na co-incineração de biomassa e carvão em centrais de larga escala.

Entre os processos de melhoramento (*“upgrading”*) do bio-óleo já conhecidos são a hidrodesoxigenação, o cracking com zeólitos, a mistura com o diesel formando uma emulsão, e a reforma a vapor para produzir hidrogénio ou gás de síntese. No entanto, esses processos apresentam custos elevados quando comparados com os derivados de petróleo, sendo necessário atualizar as avaliações económicas (S. Czernik et al., 2004; A.V. Bridgwater, 2000).

O bio-óleo revela-se ainda como uma potencial fonte de matéria-prima de produtos químicos, de elevado valor. Vários produtos químicos incluindo flavorizantes, hidroxí-acetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes, podem também ser extraídos ou derivados do bio-óleo. A Figura 1.4 mostra um resumo das aplicações do bio-óleo. Outra alternativa para o bio-óleo seria usá-lo como um fluido de transporte de energia, *“energy carrier”*. O bio-óleo pode ser produzido em pequenas centrais de pirólise rápida perto da fonte de matéria-prima, onde a biomassa de baixa densidade é convertida num líquido muito mais denso e livre de cinzas, e em seguida transportado para uma central de processamento onde seria gaseificado a gás de síntese para a produção de combustíveis líquidos (S. Czernik et al., 2004).



**Figura 1.4 - Aplicações do bio-óleo .Adaptado: (J.G. Brammer, 2006).**

#### 1.2.1.2. Parâmetros de controlo do processo de pirólise

No processo de pirólise existem algumas variáveis que influenciam os rendimentos dos produtos sólidos, líquidos ou gasosos produzidos. Essas variáveis são: temperatura de permanência, taxa de aquecimento, tamanho da partícula, tempo de residência e fluxo do gás de arraste. Estas variáveis podem ser adaptadas aos objetivos preestabelecidos, produzindo produtos diferenciados.

- Temperatura de ensaio

A temperatura de permanência é um fator de influência que deve ser investigado inicialmente, já que alguns estudos comprovam que, à medida que a temperatura de permanência aumenta, a percentagem quantitativa de resíduos sólidos diminui e as percentagens das frações líquida e gasosa aumentam. No entanto, temperaturas muito elevadas associam-se às reações secundárias de cracking do bio-óleo e gaseificação do resíduo carbonoso, maximizando a formação de gases e diminuindo a quantidade de líquido. A fração líquida aumenta aproximadamente até os 450°C, para além desta temperatura, passa a diminuir (Paul T. Williams, 1996).

- Taxa de aquecimento

A variação da taxa de aquecimento não influencia consideravelmente as quantidades dos produtos obtidos (Sevgi Sensoz et al., 2008). Embora alguns investigadores afirmem que um aumento da taxa de aquecimento diminui o rendimento dos produtos sólidos e aumenta o rendimento dos produtos líquidos e gasosos, uma vez que o aquecimento rápido proporciona uma rápida despolimerização do material sólido a voláteis primários e com um aquecimento mais lento a desidratação da celulose é limitada e muito mais lenta (Sevgi Sensoz, 2003). Alguns estudos comprovam que ensaios realizados a diferentes taxas de aquecimento não apresentaram efeito significativo sobre a percentagem de bio-óleo produzido (J. M. Encinar, 2000).

- Tamanho das partículas

A dimensão das partículas exerce uma grande influência sobre as frações dos produtos obtidos. Um aumento no tamanho das partículas leva a um aumento do gradiente de temperatura dentro da partícula (J. M. Encinar et al., 1996; J. M. Encinar et al., 2000). Assim, considera-se que a temperatura no interior da partícula é inferior à da superfície, possibilitando o aumento do rendimento em carvão e minimizando as quantidades de líquidos e gases produzidos. Dessa forma, durante o aquecimento através dos poros da partícula, o alcatrão pirolítico é quebrado, formando metano e monóxido de carbono, ou seja quanto maior a partícula, maior deve ser a taxa de transferência de calor para que as reações de degradação se sucedam. Já em partículas menores, a transferência de calor é uniforme e o tempo de residência do alcatrão no leito é mais curto, sendo então arrastado do leito pelo gás de arraste. Assim, o tempo para a formação de reações secundárias se torna curto, maximizando a formação de condensáveis. (Ayse E. Putu et al., 2004).

- Tempo de residência

O tempo de residência também é um parâmetro avaliado no processo de pirólise. Um aumento no tempo de residência propicia uma maior despolimerização da estrutura da biomassa e do resíduo carbonoso já formado, aumentando a volatilização dos gases primários (gases de menor peso molecular) e, consequentemente, aumentando o rendimento dos produtos gasosos e diminuindo os sólidos, não se verificando uma influência significativa sobre o rendimento dos produtos líquidos (L. Fagbemi et al., 2001).

- Fluxo do gás de arraste

No processo de pirólise da biomassa, o azoto e o árgon são os gases mais utilizados como atmosfera inerte, com o objetivo de evitar qualquer combustão da biomassa. Esses gases possuem também como função remover os produtos da zona quente de reação, minimizando as possíveis reações secundárias de cracking térmico, recondensação e repolimerização, maximizando assim, a produção dos produtos líquidos. O efeito do fluxo do gás de arraste diminui os tempos de residência dos vapores no reator, podendo-se assim

atingir uma produção máxima de bio-óleo. Entretanto, uma rápida difusão dos vapores pelo fluxo de gás inerte interrompe as reações químicas que convertem a biomassa em produtos gasosos condensáveis (Basak Burcu Uzun et al., 2006).

#### 1.2.1.3. Mecanismos de pirólise

A pirólise de biomassa caracteriza-se por um processo complexo, composto de reações independentes, que resultam na degradação das estruturas naturais que constituem a biomassa. Sob aquecimento em atmosfera inerte, a absorção da energia térmica causa excitação das ligações resultando inicialmente no rompimento das ligações mais fracas seguida da despolimerização das estruturas químicas (André Lima Cardoso, 2004).

Esse conjunto de reações sequenciais que formam o processo pirolítico é responsável pela produção de três diferentes frações: a fração orgânica (voláteis que quando condensados originam o bio-óleo), a fração sólida (resíduo carbonoso, resultante da matéria-prima que não se volatiliza) e a fração gasosa (produtos de baixo peso molecular, os quais à temperatura ambiente têm uma pressão de vapor moderada) (André Lima Cardoso, 2004).

Os constituintes da biomassa sofrem reações primárias que geram os primeiros produtos gasosos, líquidos e sólidos. Posteriormente, com a permanência desses produtos a temperaturas elevadas, ocorrem novas reações secundárias que acontecem entre os produtos compostos de baixo peso molecular (André Lima Cardoso, 2004).

Essas reações também influenciam o rendimento dos produtos na conversão térmica com atmosfera inerte, tendo relação com a variação dos parâmetros que influenciam o processo. O número de reações que ocorrem durante o processo de pirólise mais simples é tão grande que é praticamente impossível desenvolver um modelo cinético que considere todas essas reações. Por isso, a pirólise é usualmente estudada em termos de pseudomecanismos. Como característica mais geral pode-se dizer que essas reações são reações de ordem não elementares e irreversíveis onde se tem a participação de várias fases (fases múltiplas) (J.D. Rocha et al., 2004).

Sabe-se que nas reações múltiplas uma mesma conversão do material de partida pode levar a proporções diferentes nos produtos da reação, segundo o tipo de reator e as condições de trabalho nas quais essas ocorrem, elementos que devem ser pré-estabelecidos visando obter-se os produtos desejados, diminuindo a produção dos indesejáveis (André Lima Cardoso, 2004).

Durante o mecanismo de pirólise originam-se fragmentos resultantes das reações de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação, são denominadas reações primárias. Esses fragmentos,

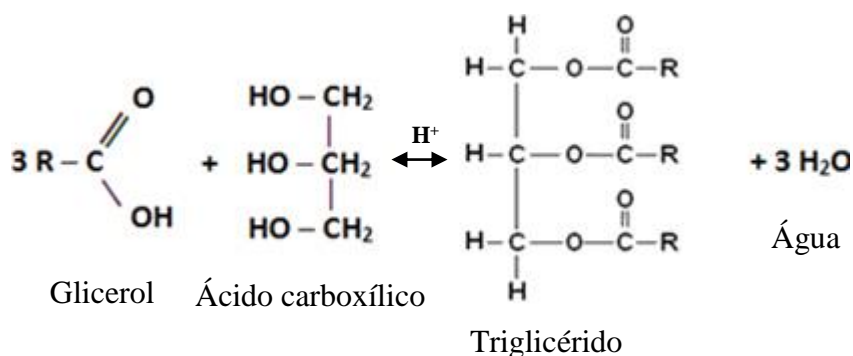


após serem gerados, rearranjam-se em novos compostos por meio de reações de condensação, ciclização e polimerização (Ayhan Demirbas, 2000).

### 1.3. Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis na água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre o glicerol e os ácidos gordos chamados de triglicerídeos (K.D. Maher, 2007).

Os óleos e gorduras são substâncias classificadas como lipídeos, encontradas em tecidos animais ou vegetais. São constituídas por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos gordos e seus derivados, tais como mono, di ou triglicerídeos (K.D. Maher, 2007; Valéria et al., 2006). Os triglicerídeos encontram-se em maioria na constituição dessa mistura, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. A relação entre a quantidade dessas classes de compostos e os tipos de ácidos gordos dos quais são formados, depende da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidos (K.D. Maher, 2007). Na Figura 1.5 pode-se observar a reação de formação dos triglicerídeos.



**Figura 1.5 – Reação de formação de um triglicérido**

A maior parte das gorduras naturais apresentam ácidos gordos com certo número de carbonos, variando entre 4 a 24 átomos de carbono. Os ácidos gordos são ácidos carboxílicos que podem ser saturados ou insaturados. Quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos, pouca reatividade química e são sólidos à temperatura ambiente. Os insaturados podem possuir uma a quatro ligações duplas e são líquidos à temperatura ambiente (Elaine A.F et al., 2002).

Uma das características que influenciam a estabilidade térmica dos óleos é a sua estrutura química, os ácidos gordos saturados são mais estáveis que os insaturados. Outras das características é a estabilidade oxidativa. O óleo de girassol, por exemplo, devido ao seu elevado teor de ácido linoleico, é um dos óleos vegetais mais suscetíveis à oxidação e, portanto, a presença de antioxidantes é um fator determinante para garantir a sua estabilidade. Quanto maior for o grau de insaturação do ácido gordo do triglicerídeo, maior

será a intensidade de oxidação. Assim o ácido linoleico (com duas ligações duplas) e o ácido linolénico (com três ligações duplas) são oxidados a velocidades, respetivamente 64 a 100 vezes maior do que o ácido oleico (com uma ligação dupla) (Monise Masuchi et al., 2008).

Além dos triglicerídeos, os óleos e gorduras contem vários componentes em menor proporção, como os mono e diglicerídeos (importantes como emulsificantes), ácidos gordos livres, tocoferol (importante antioxidante), proteínas, esteróis e vitaminas.

Os óleos e gorduras apresentam componentes que podem ser reunidos em duas categorias:

- a) Glicerídeos: são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol, com até três moléculas de ácidos gordos. Dependendo da quantidade de moléculas de ácidos gordos que se associam ao glicerol, esses produtos podem ser chamados de mono-, di- ou tri-acilglicerídeos. (Flavia C., 2007).
- b) Não-glicerídeos: em todos os óleos e gorduras, encontram-se pequenas quantidades de componentes não glicerídeos, os óleos vegetais brutos contêm menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. Na refinação, alguns destes componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado podem afetar as características dos óleos devido a algumas propriedades peculiares, como por exemplo apresentar uma ação pro ou antioxidante, ter um forte odor, sabor acentuado ou cor (K.D. Maher, 2007).

#### 1.3.1. Óleo de girassol

Como todos os óleos vegetais, o óleo de girassol é essencialmente constituído por triglicerídeos (98 a 99%). Tem um elevado teor em ácidos gordos insaturados (cerca de 88%), mas um reduzido teor em ácido linolénico ( $\leq 0,7\%$ ), como se pode observar na Tabela 1.3. As modificações da qualidade do óleo podem ser atingidas através da alteração na proporção relativa desses ácidos gordos. Há uma relação inversa entre eles, sendo fortemente influenciados pelas condições ambientais, em especial a temperatura durante o desenvolvimento das sementes. A temperaturas elevadas ocorre um aumento dos níveis do ácido oleico e uma diminuição dos níveis de ácido linoleico (Oliveira M.F. et al., 2004)

**Tabela 1.3 - Valor médio dos ácidos gordos presentes em diferentes óleos vegetais. Adaptado: (OLIVEIRA M.F. et al., 2004; CHEMPRO).**

Oleaginosas	Principais ácidos gordos (%)					Ácidos gordos saturados	Ácidos gordos insaturados (%)	
	(C16:0) Palmítico	(C18:0) Estearico	(C18:1) Oleico	(C18:2) Linoleico	(C18:3) Linolénico	(%)	Mono-insaturados	Poli-insaturados
Algodão	17 – 31	1 – 4	13 – 44	33 – 59	0,1 – 2,1	26,8	14,4	56,6
Amendoim	6 – 16	1,3 – 6,5	35 – 72	13 – 45	<1	21,3	17,1	34,0
Girassol	3 – 10	1 – 10	14 – 65	20 – 75	<0,7	11,6	23,1	65,3
Azeitona	7,5 – 20	0,5 – 3,5	56 – 83	3,5 – 20	<1,5	18,0	66,0	16,0
Soja	7 – 14	1,4 – 5,5	19 – 30	44 – 62	4 – 11	15,2	24,8	60,0
Palma	32 – 45	2 – 7	38 – 52	5 – 11		76,5	17,1	3,0

Além da fração saponificável no óleo (ácido linoleico, ácido oleico, etc.), existem compostos (fração insaponificável) presentes em pequenas quantidades, que também são importantes do ponto de vista da qualidade e estabilidade dos óleos vegetais. Dentre esses, destacam-se os tocoferóis ou vitamina E, os esteróis, os fosfolípidos e os  $\beta$ -carotenos (Oliveira M.F. et al, 2004).

### 1.3.2. Óleo de palma

O óleo de palma é semissólido à temperatura ambiente, uma característica devido ao seu nível de saturação aproximadamente de 50%. Na sua forma virgem, o óleo tem uma cor laranja-vermelho brilhante devido ao elevado teor de carotenos. O óleo de palma contém ácido palmítico, ácido oleico monoinsaturado, ácido linoleico polinsaturado e ácido esteárico. A mistura típica do óleo de palma é de 45% palmítico, 40 % oleico, 10% linoleico e 5% esteárico, como se pode observar na Tabela 1.3. O óleo de palma (e seus produtos) tem uma boa resistência à oxidação e ao calor a temperaturas elevadas prolongadas, fazendo com que o óleo de palma seja um ingrediente ideal nas misturas de óleo de fritura. Fabricantes de todo o mundo incorporaram elevadas percentagens de óleo de palma nas suas misturas de óleo de fritura, para um melhor desempenho e por razões económicas (Malaysian Palm Oil Council).

Em alguns casos, o óleo de palma tem sido utilizado na substituição de 100% dos óleos hidrogenados de sementes tradicionais, tais como o óleo de soja e o óleo de canola. O óleo de palma é também rico em compostos químicos naturais importantes para a saúde e nutrição, tais como carotenóides e vitamina E, assim como os ácidos gordos e outros importantes micronutrientes solúveis em gordura. O óleo de palma fornece também uma grande quantidade de calorias que dá a energia tão necessária para a vida diária do ser humano (Malaysian Palm Oil Council).

### 1.3.3. Óleos vegetais usados

Os óleos e gorduras usados nas frituras são submetidos a altas temperaturas na presença de ar e água. Com o aquecimento do óleo no processo de fritura, ocorrem uma série de reações que produzem numerosos compostos de degradação. Os produtos de degradação não voláteis que permanecem no óleo promovem uma maior degradação do mesmo e são responsáveis pelas mudanças nas propriedades físicas e químicas do óleo. As alterações físicas mais frequentemente observadas são o aumento da viscosidade, alteração da cor e formação de espuma (Tyagi, et al., 1996).

As condições de fritura propiciam a formação de um número considerável de substâncias provenientes de reações térmicas, oxidativas e hidrolíticas. Estas reações resultam na formação de uma mistura complexa de substâncias conhecidas como "compostos polares". As reações hidrolíticas ocorrem nos triglicerídeos, libertando mono e di-glicerídeos, ácidos gordos livres e glicerol. As reações térmicas e oxidativas formam principalmente as substâncias dos grupos dos monômeros de triglicerídeos oxidados (monômeros oxidados) e dos triglicerídeos dimerizados e polimerizados (dímeros e polímeros). Estas reações também podem levar à degradação dos ácidos gordos, livres e ligados, formando aldeídos, cetonas, substâncias cíclicas entre outras (E.P. Kalogianni et al., 2011).

O nível de alteração dos ácidos gordos depende de muitas variáveis, entre elas: temperatura, tempo, aquecimento descontínuo ou contínuo, grau de mudança do meio de fritura, reposição ou substituição por óleo novo, entre outras. Nos processos de fritura descontínuos utilizados principalmente nas residências e restaurantes, a alteração do óleo ou gordura é elevada e geralmente deve-se à ocorrência de ciclos de aquecimento e arrefecimento e ao baixo grau de mudança do meio de fritura (Carmen Dobarganes et al., 2000).

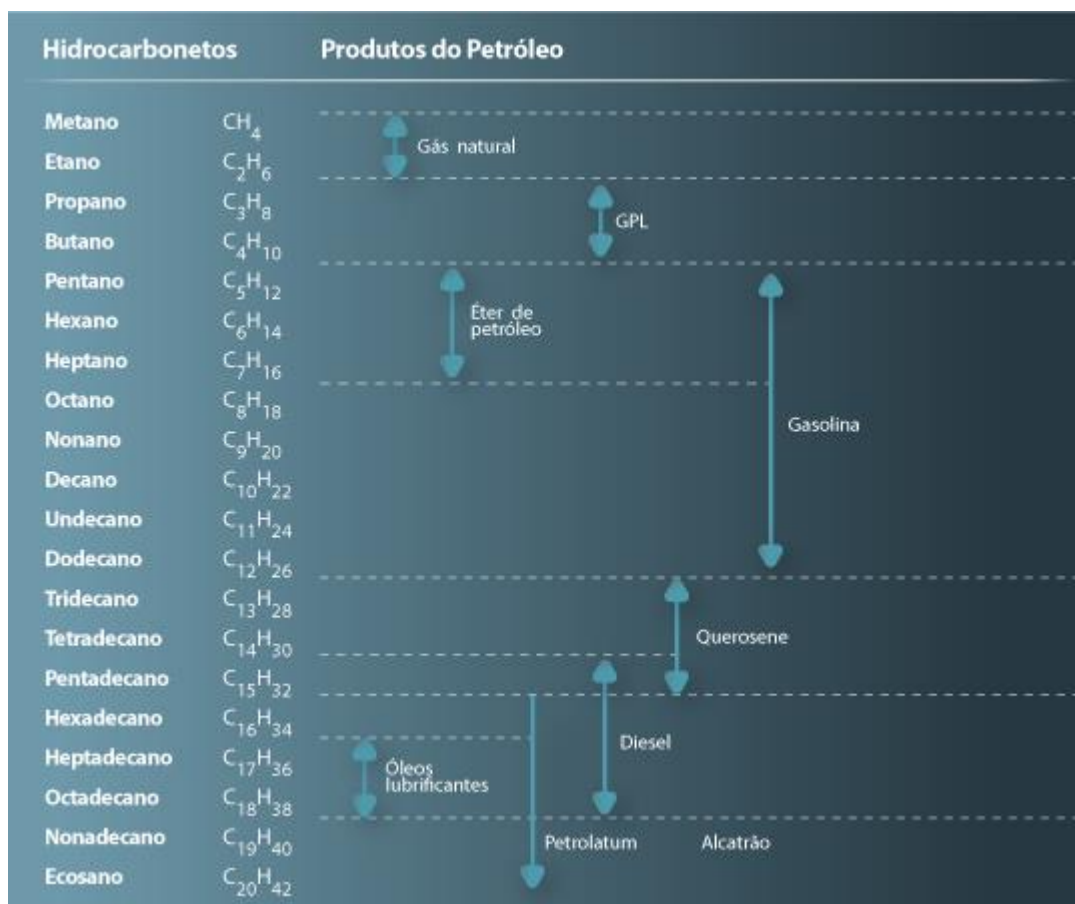
O grau de insaturação do óleo é também uma importante variável no processo de fritura, os óleos vegetais que possuem uma grande quantidade de ácidos gordos polinsaturados estão mais sujeitos à oxidação do que os óleos que possuem uma maior quantidade de ácidos gordos saturados (Carmen Dobarganes et al., 2000).

#### 1.3.1.1. Pirólise de óleos e gorduras

A pirólise de óleos e gorduras produzem compostos com propriedades físico-químicas semelhantes às dos combustíveis fósseis. Neste processo, o aquecimento das moléculas de óleo provoca a quebra das cadeias de carbono, resultando numa mistura de compostos constituída, maioritariamente, por hidrocarbonetos lineares. Esse processo foi amplamente utilizado durante a Segunda Guerra Mundial para o fornecimento de hidrocarbonetos na China. A partir da pirólise do óleo de Tungue saponificado obtinha-se um bio-óleo que depois de refinado produzia gasolina e pequenas quantidades de diesel (Fangrui Ma et al., 1999). Na

Figura 1.6 pode-se observar a composição da gasolina e diesel obtidos a partir do petróleo, os quais se assemelham aos produtos obtidos da refinação do bio-óleo.

A pirólise destes produtos representa assim uma via alternativa para a produção de gasolina, diesel e olefinas leves. Assim os óleos e gorduras animais podem substituir parcialmente os produtos petrolíferos comerciais no futuro (Tian Hua, 2008).



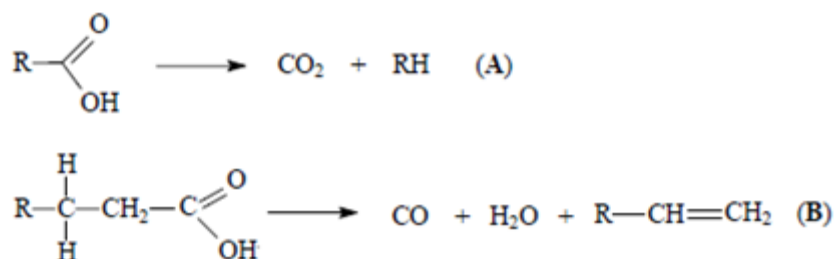
**Figura 1.6 - Composição dos vários produtos resultantes do Petróleo (PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS).**

A pirólise de óleos e gorduras encontra aplicação principalmente na produção de bio-óleos e no desenvolvimento de técnicas de análise da composição dos óleos vegetais (Fangrui Ma et al., 1999). A combustão na presença de baixas quantidades de oxigênio dos compostos orgânicos provoca a quebra das cadeias originalmente presentes, resultando numa mistura de moléculas com cadeias menores e alguns produtos de elevada massa molar, precursores na formação de coque (C. Yue et al., 2004). As diversas moléculas menores formam uma mistura de hidrocarbonetos com características físico- químicas muito semelhantes às dos combustíveis fósseis, constituindo um ótimo substituto na produção de energia em motores a explosão (Fangrui Ma et al., 1999; André Lima Cardoso, 2004). Já no caso da análise de óleos vegetais, o triglicerídeo é submetido a uma pirólise rápida e os produtos obtidos, na maioria ácidos carboxílicos, são identificados por cromatografia gasosa com detetor MS, produzindo um cromatograma de compreensão da estrutura original do óleo (M.F.Demirbas et al., 2006).

Na pirólise dos óleos com o aumento da temperatura, aumenta também a agitação das partículas no sistema, assim como a vibração das diversas ligações químicas ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos na ligação química é superior à energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecido como cracking dos triglicerídeos. Ao atingir temperaturas próximas dos 400 °C, a maioria dos óleos vegetais iniciam o seu processo de degradação, rompendo as primeiras ligações químicas da estrutura original dos triglicerídeos (André Lima Cardoso, 2004).

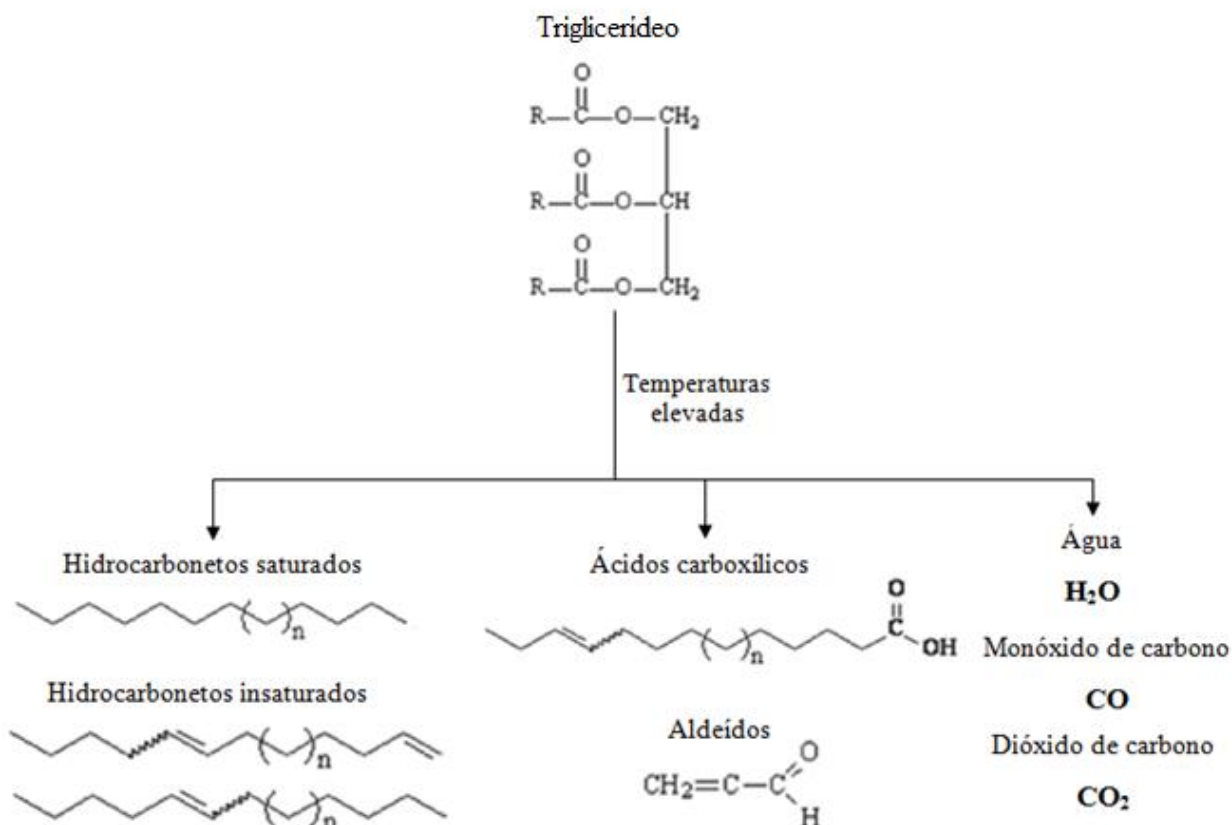
Na pirólise dos óleos o único responsável pela quebra das cadeias de carbono de tri-ésteres é o efeito térmico. Vários estudos deste processo revelaram a ocorrência de duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa pode ser chamada de cracking primário caracteriza-se pela formação de espécies ácidas, já a segunda etapa chamada de cracking secundário caracteriza-se pela degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa (Daniela G. Lima et al., 2004).

O cracking primário corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento das ligações C-O entre a parte glicérica e o resto da cadeia do triglicerídeo. Durante o cracking secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no cracking primário (Daniela G. Lima et al., 2004). Esse processo de desoxigenação pode se dar por duas rotas distintas: a descarboxilação e a descarbonilação (Figura 1.7).



**Figura 1.7 - Cracking secundário. (A) descarboxilação; (B) descarbonilação.**

Na Figura 1.8, encontra-se ilustrado de uma forma genérica os produtos resultantes do processo de cracking ou pirólise de triglicerídeos. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e das reações consecutivas dos produtos formados (Paulo A. Z. Suarez et al. 2007).



**Figura 1.8 – Produtos resultantes do processo de cracking de triglicerídeos. (QUÍMICA NOVA INTERATIVA)**

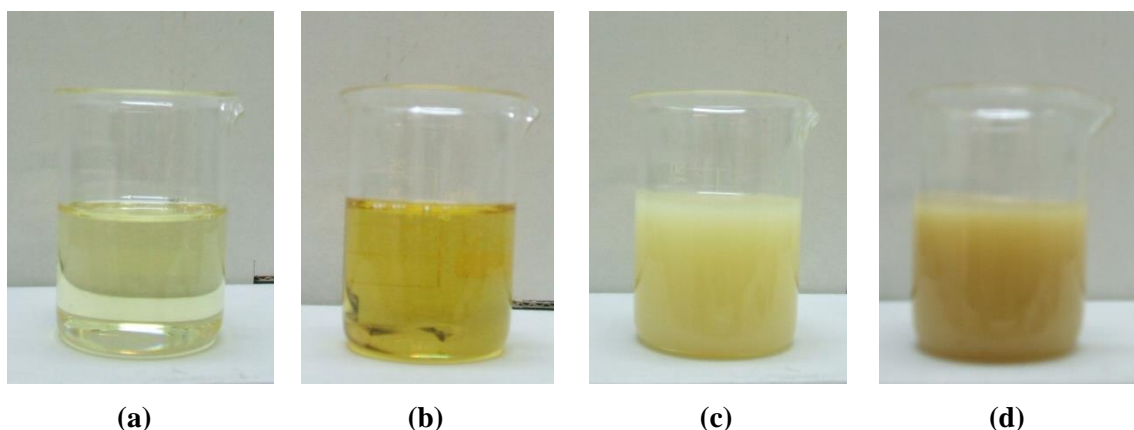
Apesar da simplicidade do processo em utilizar apenas altas temperaturas para realizar o cracking, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido. Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triglicerídeos, além da variação de temperatura, diferentes estratégias têm sido adotadas, como a utilização de vapor de água ou de catalisadores heterogêneos (Paulo A. Z. Suarez et al. 2007).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais e metodologias utilizadas na caracterização das matérias-primas, nos ensaios de pirólise e na caracterização dos produtos obtidos.

### 2.1. Caracterização das matérias-primas

Sendo o objetivo do presente trabalho o estudo da produção de biocombustíveis através da pirólise de óleos vegetais usados e brutos para comparação, foram selecionadas como matérias-primas óleos provenientes de duas empresas diferentes, ambas produtoras de batatas fritas e outros aperitivos. Assim utilizou-se óleo de palma usado após a fritura da empresa SIA Aperitivos, Lda (Tentúgal, Portugal) e o respetivo óleo de palma utilizado pela empresa antes da fritura, aqui designado por óleo de palma bruto. Utilizou-se também óleo de girassol usado após a fritura da empresa Cachola e Muacho, Lda (Campo Maior, Portugal), e o respetivo óleo de girassol utilizado pela empresa antes da fritura, designado por óleo de girassol bruto. Figura 2.1.



**Figura 2.1 – Matérias-primas selecionadas.**

(Legenda: (a) óleo de girassol bruto; (b) óleo de girassol usado; (c) óleo de palma bruto; (d) óleo de palma usado. Imagem obtida à temperatura ambiente.)

Para a caracterização das matérias-primas selecionadas, procedeu-se à determinação de alguns parâmetros, de acordo com normas europeias e portuguesas de caracterização de óleos.

#### 2.1.1. Densidade

A densidade dos óleos foi calculada, pela determinação da massa presente num volume conhecido, a diferentes temperaturas, isto porque o óleo de palma, à temperatura ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ) encontra-se num



estado semissólido. Assim determinou-se a densidade do óleo de girassol bruto e usado à temperatura ambiente e de todos os óleos à temperatura de 60°C, como se pode observar na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Temperaturas a que se determinaram as densidade dos óleos**

	Temperatura	
	Ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ )	60°C
Óleo de girassol bruto	X	X
Óleo de girassol usado	X	X
Óleo de palma bruto		X
Óleo de palma usado		X

Para se proceder à determinação da densidade, mediu-se 1 ml de cada óleo, com uma pipeta de 1 ml e determinou-se a massa numa balança com uma precisão de  $\pm 0,001$  g. Os óleos em que se determinou a densidade a 60°C, foram previamente colocadas amostras em gobelés dentro de uma estufa a 60°C, bem como as respetivas pipetas, deixando-se equilibrar durante 15 minutos, antes de cada medição.

O método foi realizado em triplicado para cada amostra.

A densidade foi determinada de acordo com a equação (2.1):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Sendo que,

$\rho$  – densidade (g/ml)

$m$  – massa da amostra (g)

$V$  – volume da amostra (ml)

### 2.1.2. Índice de acidez

O índice de acidez define-se como a massa de hidróxido de potássio (KOH), expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos em 1 grama de óleo.

Para a determinação do índice de acidez utilizou-se uma adaptação da Norma Europeia EN 14104 (EN 14104:2003). O método consiste numa titulação de neutralização, por reação ácido-base dos ácidos gordos livres presentes na amostra de óleo previamente diluído no solvente indicado e na presença do indicador de fenolftaleína.

Para se proceder à determinação do índice de acidez pesou-se para um erlenmeyer cerca de 5 g de amostra à qual se adicionou 20 ml de n-propanol, 1 ml de acetona e 1 ml de fenolftaleína. Esta mistura foi mantida

sob agitação enquanto se procedia à titulação com uma solução metanólica de hidróxido de potássio [0,1N], até à mistura atingir o ponto de equivalência, ou seja um tom rosa que persiste durante pelo menos 15 segundos.

O método foi realizado em triplicado para cada amostra. Em seguida determinou-se o índice de acidez, de acordo com equação (2.2):

$$IA = \frac{5,61 \times V \times c}{m} \quad (2.2)$$

Sendo que,

*IA* – índice de acidez (mg KOH/g amostra)

*V* – volume da solução de KOH gasto na titulação (ml)

*c* – concentração (mol/l)

*m* – massa de amostra usada (g)

### 2.1.3. Análise elementar

Sendo o objetivo do presente trabalho o estudo da produção de biocombustíveis através da pirólise principalmente de óleos vegetais usados, optou-se por fazer uma análise mais aprofundada destes óleos. Para tal fez-se a análise elementar apenas dos óleos de girassol e palma usados.

A análise elementar fornece informação sobre a composição química elementar do óleo, em percentagem de peso seco, dos valores presentes na amostra de carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S). A percentagem de oxigénio (O) é calculada por diferença, equação (2.3).

$$O(\%) = 100 - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%) \quad (2.3)$$

A análise elementar dos óleos usados foi efetuada no Laboratório de Análises REQUIMTE – Rede de Química e Tecnologia, Departamento de Química, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Para tal utilizou-se um analisador elementar marca Thermo Finnigan-CE Instruments, Itália, modelo Flash EA 112 CHNS series.

## 2.2. Ensaios de pirólise

Como já referido anteriormente, o principal objetivo deste trabalho foi o estudo da produção de biocombustíveis através da pirólise de óleos vegetais usados e brutos, em diferentes condições. Pretendendo-se assim estudar o efeito das várias condições (atmosfera, tempo e temperatura de reação) em termos de produtos obtidos e respetivos rendimentos.

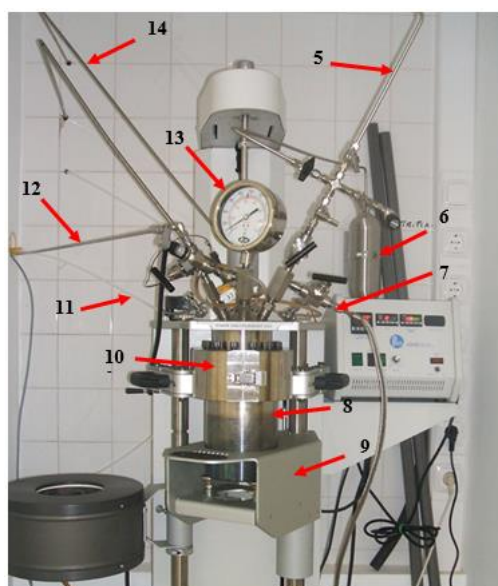
### 2.2.1. Equipamento utilizado

Os ensaios de pirólise foram realizados num reator descontínuo de alta pressão, da marca Parr Instruments®, Reino Unido, que pode operar a temperaturas até 500 °C e pressões de 300 bar. Esta unidade encontra-se no laboratório 369 do Departamento de Ciências e Tecnologias da Biomassa, na Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova (DCTB-FCT/UNL). Pode-se observar uma imagem real do reator na Figura 2.2 e 2.3.



**Figura 2.2 - Imagem real do reactor de pirólise.**

(Legenda: 1 – controlador digital; 2 – bomba de vácuo; 3 – bomba pneumática; 4 - forno de aquecimento.)



**Figura 2.3 - Imagem real do reactor de pirólise (vista aproximada).**

(Legenda: 5 – tubagem de saída de gases; 6 – reservatório de expansão dos gases; 7 – tubagem de vácuo do reator; 8 – autoclave; 9 – elevador da autoclave; 10 – fecho da autoclave; 11 – tubagem de entrada da água de refrigeração; 12 - tubagem para entrada de gases; 13 – manómetro; 14 – tubagem de saída da água de refrigeração.)

- Autoclave

A autoclave, também chamada de reator, construída numa liga metálica altamente resistente à corrosão, pressão e temperatura, tem uma capacidade de 5 litros e é removível, correspondendo assim à tipologia de reatores descontínuos da marca.

A autoclave tem duas entradas laterais no topo, onde se encaixa por aperto duas pegas metálicas que permitem o manuseamento e deslocação da autoclave. No fecho da autoclave, no topo desta é colocado um anel de grafite que se irá ajustar através do aperto ao corpo e à tampa da autoclave, garantindo assim a estanquicidade entre as duas peças aquando o ensaio. No topo existem 12 parafusos que são fechados com uma chave dinamométrica, estes parafusos comprimem a toda a volta de modo a não permitir qualquer fuga aquando o ensaio e que o sistema se mantenha pressurizado como suposto. Na tampa encontram-se incorporados uma série de sistemas e sensores. Encontra-se um sistema de agitação e um sistema de refrigeração, um sensor de pressão, um sensor de temperatura e válvulas para a entrada e saída de gases.

- Controlador digital

Conectado ao reator encontra-se um controlador digital, da marca Parr Instruments ® modelo 4848, e este por sua vez encontra-se conectado a um computador, permitindo assim o controle do reator diretamente no controlador digital ou através do computador.

Neste controlador existem 3 painéis digitais, da temperatura, da velocidade de agitação e da pressão, que para além da visualização permitem também o input dos valores pretendidos. O painel da temperatura indica a temperatura no interior da autoclave e tem uma resolução de 1°C. Este por sua vez irá atuar ao nível da temperatura do forno que rodeia a autoclave e também ao nível do sistema de refrigeração, controlando a entrada e saída de água na serpentina que se encontra dentro da autoclave, mantendo assim a temperatura constante e atuará também no final de cada ensaio para arrefecer o sistema.

O painel da velocidade de agitação indica a velocidade do agitador que se encontra dentro da autoclave e tem uma resolução de 1 rpm. O painel da pressão indica a pressão dentro da autoclave e tem uma resolução de 0,1 bar.

Como já referido anteriormente, o controlador encontra-se ligado a um computador, de onde é também possível controlar o reator e fazer um registo com um intervalo de 1 min, dos dados do ensaio. Regista o tempo de ensaio, temperatura, pressão, a velocidade de agitação e ainda o fluxo de entrada de gás no reator.

### 2.2.2. Metodologia de ensaio

A realização do ensaio de pirólise é um processo que exige várias etapas, de preparação, o ensaio propriamente dito, a recolha dos produtos e a limpeza do reator.

- Preparação do ensaio

Antes de iniciar qualquer ensaio e dependendo das condições experimentais estudadas, foi necessário a realização de uma série de procedimentos, preparando o reator para o ensaio.

1. Pesa-se a autoclave vazia, limpa e com as pegas, numa balança com uma precisão de 0,1 g.
2. Pesa-se a quantidade de óleo pretendido para dentro da autoclave, cerca de 100 g.
3. Transfere-se a autoclave até ao elevador e faz-se a aproximação da autoclave até à tampa.
4. Fecha-se a autoclave.
5. Retira-se o elevador e eleva-se o forno ficando a envolver a autoclave.
6. Liga-se o controlador digital e o computador.
7. Fecha-se todas as saídas de ar para o exterior e a linha de entrada de gás para o reator, ficando aberta apenas a linha de vácuo.
8. Liga-se a bomba de vácuo durante cerca de 5 minutos, de forma a garantir que todo o sistema fica em vácuo.
9. Fecha-se então a linha de vácuo, abre-se a linha de entrada de gás e enche-se lentamente o reator com o gás, controlando através dos valores fornecidos pelo medidor de gases ao computador, até atingir a pressão pretendida. No fim fecha-se a linha de entrada de gás. (Nota: este passo é apenas realizado nos ensaios com uma atmosfera de pirólise de azoto, nos ensaios a vácuo fica-se pelo ponto anterior.)

- Ensaio

Antes de cada ensaio são definidas as condições experimentais de tempo e temperatura. Nos ensaios com uma atmosfera de azoto é também definida a pressão inicial.

1. Define-se a temperatura de ensaio através do programa do computador.
2. Liga-se o botão do aquecimento o botão de agitação, no controlador digital e regula-se no botão rotativo a agitação para o valor pretendido.
3. Espera-se que o reator atinja a temperatura de ensaio. Atingida a temperatura de ensaio, esta é mantida e controlada automaticamente através do sistema de refrigeração.
4. Findo o tempo de ensaio, desliga-se o forno e define-se através do computador a temperatura do reator para uma temperatura próxima da temperatura ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ), deste modo o controlador aciona o sistema de refrigeração no máximo. Este arrefecimento brusco é importante de forma a garantir o correto tempo de reação pretendido no ensaio. E desliga-se também o sistema de agitação.

- Recolha dos produtos

Depois do reator atingir uma temperatura próxima da temperatura ambiente, procede-se à recolha dos produtos formados no ensaio.

1. Uma amostra dos produtos gasosos é recolhida num saco Tedlar de 5 L, por diferença de pressão, até este encher. Assim que a amostra é recolhida, a saída de ar para o saco é fechada e aberta a saída de ar para o exterior, de forma a despressurizar o reator.
2. Abre-se o reator e tapa-se com uma folha de alumínio previamente pesada, de forma a minimizar o contacto do produto líquido com o ar e coloca-se as pegas na autoclave.
3. A determinação do rendimento de produtos gasosos, líquidos e sólidos é feita por gravimetria, assim sendo de seguida pesa-se a autoclave com o produto líquido, as pegas e a folha de alumínio.
4. Transfere-se a autoclave para uma hote e aí com o auxílio de uma pipeta recolhe-se o produto líquido para um frasco.
5. Pesa-se novamente a autoclave com as pegas e a folha de alumínio, mas já sem o produto líquido.
6. Caso se tenha verificado a formação de produto sólido, este é recolhido com o auxílio de uma espátula para um vidro de relógio previamente pesado, bem como algum sólido que tenha ficado no sistema de agitação e refrigeração do reator.

- Limpeza do reator

No fim limpa-se o reator, deixando-o assim pronto para um novo ensaio, garantindo deste modo o bom funcionamento e a obtenção de resultados credíveis.

1. Passa-se o interior da autoclave com papel absorvente, removendo assim algum líquido que tenha ficado. Em seguida limpa-se com acetona e hexano e vai-se esfregando ligeiramente até remover toda a sujidade.
2. Caso se verifique a existência de algum resíduo sólido mais persistente, esfrega-se com um material conveniente. No fim passa-se com papel embebido em hexano ou acetona.
3. A tampa, o mecanismo de agitação e refrigeração do reator também são limpos. Coloca-se um copo grande de vidro por baixo destes e limpa-se com a projeção de jatos de acetona e hexano. No fim passa-se com pape absorvente embebido em acetona ou hexano, finalizando deste modo a limpeza do reator.
4. Os agentes de limpeza usados são recolhidos para um recipiente adequado, para posterior tratamento.

### 2.2.2.1. Medição do gás introduzido

Nos ensaios em que foi introduzido um gás (azoto), formando a atmosfera de pirólise, a massa de gás introduzida foi controlada pelo aumento de pressão no reator. Considerou-se assim um valor de 6 bar como ponto de referência.

Na linha de entrada de gás, ou seja entre a garrafa de gás e o reator, existe um medidor de gases (*Mass Flow Controllers*) da marca Bronkhorst High-Tech modelo F-201CV, que mede o fluxo de gás em mililitros normais por minuto (mln/min), Figura 2.4.



Figura 2.4 – Medidor de gás.

Para se saber a massa de gás introduzida, foi feito um ensaio em que se preparou o reator com uma amostra de óleo e encheu-se o reator com azoto até à pressão de 6 bar. Ao todo realizou-se 5 ensaios. Com os dados fornecidos pelo medidor de gás, calculou-se a massa de gás através da equação (2.4).

$$Massa\ de\ gás\ (g) = \frac{x \times 28}{22400} \quad (2.4)$$

Sendo que,

$x$  – média dos volumes de gás medidos nos vários ensaios (ml)

28 – massa molar do azoto ( $N_2$ ) (g/mole)

22400 – volume molar do azoto ( $N_2$ ) (ml/mole)

## 2.3. Cálculo do rendimento dos produtos de pirólise

A determinação do rendimento de produtos gasosos, líquidos e sólidos foi efetuada por gravimetria. Como referido no ponto (2.2.2), foram registados todos os pesos antes do ensaio e após o ensaio. Assim sendo:

1. Inicialmente registou-se o peso do reator com as pegas ( $p_1$ ). De seguida adicionou-se a amostra e registou-se novamente o peso do reator com as pegas e a amostra ( $p_2$ ). A massa de gás introduzido ( $m_1$ ) foi calculado pelo método descrito no ponto (2.2.2.1), equação (2.4). A diferença de pesos permitiu o cálculo do peso dos reagentes.

$$\text{Peso dos reagentes} = (p_2 - p_1) + m_1 \quad (2.5)$$

2. Após a pirólise registou-se novamente o peso do reator com as pegas, os produtos líquidos e sólidos e a folha de alumínio ( $p_4$ ). Antes tinha-se registado também o peso da folha de alumínio ( $p_3$ ). A diferença de pesos (antes e depois da pirólise) permitiu o cálculo do peso dos produtos gasosos formados durante a pirólise.

$$\text{Peso dos produtos gasosos} = p_2 - (p_4 - p_3) \quad (2.6)$$

3. De seguida após a recolha dos produtos líquidos efetuou-se novamente a pesagem do reator com as pegas e a folha de alumínio ( $p_5$ ). No entanto alguns dos sólidos foram recolhidos sob a forma de uma “lama”, ou seja, continham algum produto líquido. A massa deste produto líquido retido no sólido ( $p_8$ ) foi medida por um processo descrito mais à frente, no ponto (2.5.3). A diferença de pesos permitiu assim o cálculo do peso dos produtos líquidos.

$$\text{Peso dos produtos líquidos} = (p_4 - p_5) + p_8 \quad (2.7)$$

4. Seguidamente pesou-se um vidro de relógio ( $p_6$ ) para o qual se recolheu os produtos sólidos ( $p_7$ ), e a diferença de pesos permitiu o cálculo do peso dos produtos sólidos.

$$\text{Peso dos produtos sólidos} = (p_7 - p_6) - p_8 \quad (2.8)$$

Com os pesos dos produtos gasosos, líquidos e sólidos, procedeu-se então ao cálculo do rendimento dos produtos de pirólise, de acordo com as seguintes expressões:

$$\eta_{\text{gases}} (\% m/m) = \frac{\text{Peso dos produtos gasosos}}{\text{Peso dos reagentes}} \times 100 \quad (2.9)$$

$$\eta_{\text{líquidos}} (\% m/m) = \frac{\text{Peso dos produtos líquidos}}{\text{Peso dos reagentes}} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\eta_{\text{sólidos}} (\% m/m) = \frac{\text{Peso dos produtos sólidos}}{\text{Peso dos reagentes}} \times 100 \quad (2.11)$$



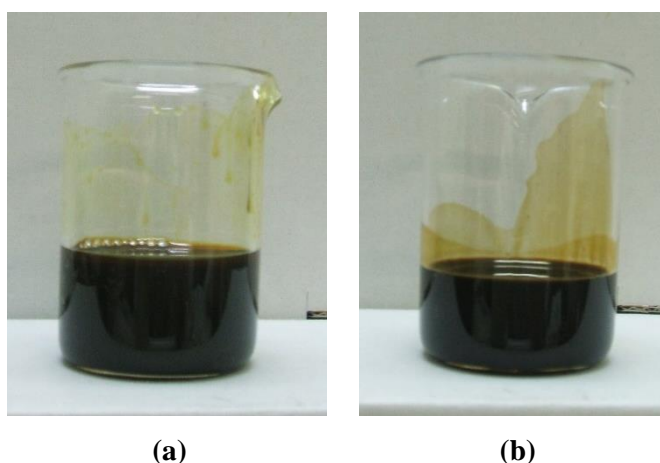
## 2.4. Caracterização dos produtos gasosos

Os produtos gasosos foram caracterizados por cromatografia gasosa com detetor de condutividade térmica (GC-TCD) (do inglês: *gas chromatography with thermal conductivity detector*). Este método permitiu avaliar, por comparação com padrões previamente injetados, as concentrações relativas dos principais gases permanentes presentes nas amostras, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), hidrogénio (H<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>) e oxigénio (O<sub>2</sub>).

A caracterização dos produtos gasosos foi efetuada no Laboratório de Análises REQUIMTE – Rede de Química e Tecnologia, Departamento de Química, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Para tal utilizou-se um analisador Thermo Trace GC Ultra, equipado com uma coluna capilar Carboxen-1010 PLOT, com um diâmetro interno de 0,53 mm, uma espessura de filme de 7 Å e um comprimento de 30 m.

## 2.5. Caracterização do bio-óleo

Tendo este trabalho como principal objetivo a produção de biocombustíveis líquidos, obteve-se assim em maior quantidade os produtos líquidos na forma de bio-óleos. Pode-se observar um exemplo de dois bio-óleos obtidos por pirólise, Figura 2.5.



**Figura 2.5 – Bio-óleos obtidos por pirólise.**

(Legenda: (a) bio-óleo de óleo de girassol usado; (b) bio-óleo de óleo de palma usado. Imagem obtida à temperatura ambiente.)

- Densidade

Para a determinação da densidade dos bio-óleos utilizou-se o mesmo método descrito no ponto (2.1.1) para os óleos à temperatura ambiente.

- Análise elementar e poder calorífico superior

A análise elementar dos bio-óleos foi realizada pelo mesmo método descrito no ponto (2.1.3) para os óleos usados. Com os dados da análise elementar determinou-se o PCS (Poder Calorífico Superior) dos bio-óleos, através da correlação apresentada por Boie (K. ANNAMALAI, et al, 1987), equação (2.12).

$$PCS = 0,3516C + 1,16225H - 0,1109O + 0,0628N + 0,10465S \quad (2.12)$$

Sendo que,

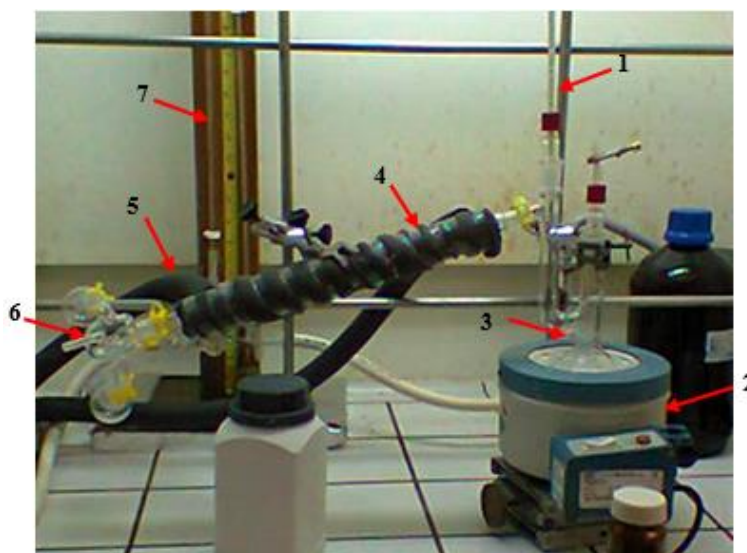
*PCS* – Poder calorífico superior (MJ/kg)

*C, H, O, N, S* – representa o carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre em percentagem de massa seca (%), dados obtidos através da análise elementar

### 2.5.1. Destilação dos produtos líquidos

Os produtos líquidos foram sujeitos a um tratamento de fracionamento por destilação, de forma a obter uma fração mais volátil e uma fração menos volátil. A fração mais volátil foi obtida numa gama de temperaturas entre os 25-150°C à pressão atmosférica, enquanto a fração menos volátil foi obtida numa gama de temperaturas entre os 130-190°C sob uma pressão reduzida, variando entre os 710-730 mmHg. Verificou-se ainda a formação de uma fração residual, não possível de destilar, com ponto de ebulição superior ao valor máximo de temperatura de destilação.

As destilações efetuaram-se na instalação observada na Figura 2.6.



**Figura 2.6 - Sistema de destilação fracionada.**

(Legenda: 1 – termómetro; 2 – manta de aquecimento elétrica; 3 - balão de Claisen; 4 – condensador de Graham; 5 – tudo do sistema do banho criogénico; 6 – aranha de vidro com balões de recolha; 7 – escala de medição do sistema de pressão reduzida.)

O sistema de destilação é constituído por um balão de Claisen onde é introduzida a amostra de produto líquido, cerca de 20 mL e algumas esferas de ebulição, o que gera uma maior superfície de contato facilitando desse modo a saída dos componentes mais voláteis. O balão é aquecido por uma manta elétrica. Numa das pontas do balão encontra-se um termómetro, permitindo assim ao operador controlar e registar a temperatura de destilação. À saída do balão encontra-se acoplado o condensador envolvido por um banho criogénico, controlando a temperatura de condensação e garantindo assim a condensação dos componentes mais voláteis. No fim do condensador está uma aranha de vidro com 3 balões de recolha, permitindo a recolha alternada das várias frações destiláveis. A aranha possui uma saída de ar, à qual é ligado um sistema de vácuo, permitindo assim a destilação a uma pressão reduzida. Este sistema de pressão reduzida tem como finalidade a destilação dos compostos da fração menos volátil, que tem pontos de ebulição superior a 150°C à pressão atmosférica, pois é uma fração constituída sobretudo por compostos com maiores massas moleculares. Assim ao reduzirmos a pressão consegue-se que os pontos de ebulição dos compostos mais pesados baixem para temperaturas mais baixas, permitindo assim destilá-los com o equipamento de aquecimento utilizado. Depois de destiladas as duas frações, a fração mais volátil e a fração menos volátil, são pesadas e guardadas em frascos de vidro e congeladas.

Os rendimentos da destilação são calculados através das seguintes equações:

$$\eta_{1^a \text{ fração}} (\% m/m) = \frac{m_{1^a \text{ fração}}}{m_{\text{produto líquido}}} \times 100 \quad (2.13)$$

$$\eta_{2^a \text{ fração}} (\% m/m) = \frac{m_{2^a \text{ fração}}}{m_{\text{produto líquido}}} \times 100 \quad (2.14)$$

$$\eta_{\text{fração não destilável}} (\% m/m) = \left( 1 - \frac{m_{1^a \text{ fração}} + m_{2^a \text{ fração}}}{m_{\text{produto líquido}}} \right) \times 100 \quad (2.15)$$

Sendo que,

*1ª fração* – fração mais volátil

*2ª fração* – fração menos volátil

*produto líquido* – amostra de produto líquido utilizada para destilação

### 2.5.2. Caracterização dos produtos líquidos por GC-FID

As frações destiladas foram analisadas por cromatografia gasosa de detecção por ionização de chama (GC-FID) (do inglês: *gas chromatography with flame ionization detector*), de forma a determinar o seu perfil

de pontos de ebulição do número de carbonos, por comparação com uma série homóloga de n-hidrocarbonetos lineares, segundo uma adaptação da norma ASTM-D2887 (ASTM D 2887–99).

- Preparação da amostra

Antes de injetar as amostras no aparelho de cromatografia, as amostras tiveram que ser preparadas. Visto a 1ª Fração ter sido destilada a temperaturas entre os 25-150°C poderia conter alguma água, sendo então necessário primeiro secar a amostra, pois a água da amostra poderia interagir com a coluna do aparelho adulterando os resultados. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur fez-se passar a amostra por uma outra pipeta de Pasteur com algodão e sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), eliminando a água existente na amostra. A 2ª fração não foi necessário realizar este passo, uma vez ter sido destilada no seguimento da 1ª fração e a temperaturas muito mais elevadas, a água já teria saído toda na fração anterior.

De seguida para garantir que todos os compostos fossem detetados, foi necessário diluir as amostras em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

1ª Fração – Retirou-se 100 mg de amostra à qual se adicionou 1 ml de diclorometano, agitando-se muito bem no final.

2ª Fração – Retirou-se 100 mg de amostra à qual se adicionou 1 ml de diclorometano e agitou-se muito bem. Em seguida retirou-se 0,5 ml da solução à qual se adicionou mais 0,5 ml de diclorometano, agitando-se muito bem no final.

Depois das amostras preparadas, injetou-se um 1µL de cada no aparelho de cromatografia, procedendo-se à caracterização das amostras.

- Aparelho de cromatografia

As análises foram realizadas no aparelho de cromatografia gasosa Thermo Trace GC 2000, equipado com um injetor de temperatura programada (PTV) e um detetor de ionização de chama (FID) da marca Thermo Finnigan, Figura 2.7.



**Figura 2.7 – Cromatografo gasoso com detector FID**

Este cromatógrafo encontra-se ligado a um computador, através do software Chrom-Card Trace-Focus GC da Thermo Electron, permitindo a interação com o cromatógrafo, programação e a análise dos

respetivos cromatogramas. No seu interior foi colocada uma coluna capilar com um diâmetro interno de 0,32 mm, uma espessura de filme de 1 µm e um comprimento de 30 m.

- Programa de operação

Para efetuar a análise, programaram-se dois programas diferentes, consoante se tratava a injeção da 1ª Fração ou da 2ª Fração. Os valores utilizados pelo programa encontram-se nas Tabelas 2.2 e 2.3.

**Tabela 2.2- Condições utilizadas no programa de GC-FID para análise da 1ª fração.**

<b>Forno</b>		Variação (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
		-	35	5
		5	250	5
	Tempo total de corrida (min)	53.00		
<b>Injetor (PTV)</b>	<i>Inlet</i>	Temperatura (°C)	Fluxo (ml/min)	Tempo de espera (min)
		100	40	2
	<i>Injection phases</i>	Temperatura (°C)	Variação (°C/min)	Tempo de espera (min)
		290	12	2
<b>Detetor (FID)</b>	Temperatura de operação (°C)	Gás de arraste		Pressão
	270	H <sub>2</sub>		50 kPa

**Tabela 2.3 - Condições utilizadas no programa de GC-FID para análise da 2ª fração.**

<b>Forno</b>		Variação (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
		-	40	2
		15	100	0
		3	250	0
		15	290	5
	Tempo total de corrida (min)	63.67		
<b>Injetor (PTV)</b>	<i>Inlet</i>	Temperatura (°C)	Fluxo (ml/min)	Tempo de espera (min)
		250	40	2
	<i>Injection phases</i>	Temperatura (°C)	Variação (°C/min)	Tempo de espera (min)
		290	12	2
<b>Detetor (FID)</b>	Temperatura de operação (°C)	Gás de arraste		Pressão
	300	H <sub>2</sub>		50 kPa

Para além das amostras destiladas, também se injetou em cada um dos programas um padrão preparado com uma série homóloga de n-hidrocarbonetos lineares. No programa da 1ª fração injetou-se um padrão com uma série de n-hidrocarbonetos de C7 a C15. No programa da 2ª fração injetou-se um padrão com uma série de n-hidrocarbonetos de C7 a C18.

A injeção em cromatografia foi realizada em duplicado para cada amostra, incluído o padrão de hidrocarbonetos lineares.

- Análise cromatográfica

A análise é feita com base nos pontos de ebulição de cada hidrocarboneto. Depois de injetados os padrões e por observação do perfil cromatográfico, consegue-se definir os tempos de retenção de cada hidrocarboneto individual e definir assim intervalos de tempo dentro dos quais se encontram eluídos os compostos com o mesmo número de carbonos ou com comportamento intermediário. Em seguida são injetadas as amostras e comparados os cromatogramas com os dos padrões. Depois de dividido todo o cromatograma das amostras pelos mesmos intervalos de tempo definidos pelos padrões, consegue-se assim saber quais os compostos com o mesmo número de carbonos ou com comportamento intermediário, presentes nas amostras. Permitindo deste modo quantificar as percentagens presentes de cada um dos hidrocarbonetos, através da equação (2.16).

$$\text{múmero de carbonos (\%)} = \frac{A_c}{\sum A} \times 100 \quad (2.16)$$

Sendo que,

$A_c$  – soma das áreas do intervalo de número de carbonos

$\sum A$  – soma total das áreas obtidas no cromatograma

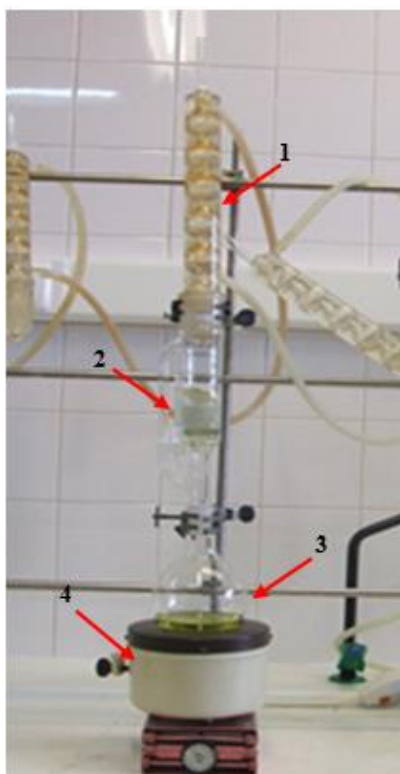
## 2.6. Caracterização dos produtos sólidos

Durante os ensaios de pirólise formaram-se também produtos sólidos, sob a forma de bio-carvões. A maioria destes bio-carvões foi recolhida sob a forma de uma “lama”, tornando-se assim necessário a sua secagem e descontaminação antes de efetuar a caracterização.

Primeiro transferiu-se o bio-carvão recolhido para um funil com papel de filtro e lavou-se com sucessivos jatos de solução de acetona e hexano, até o papel de filtro retomar a cor original. A solução resultante da lavagem continha resíduos de produto líquido que tinha ficado impregnado no bio-carvão. A solução foi recolhida e guardada e o bio-carvão deixado a secar à temperatura ambiente.

Em seguida passou-se à descontaminação por Soxhlet, Figura 2.8. O bio-carvão foi colocado num cartucho de papel de filtro, dentro do Soxhlet. No balão conectado abaixo foi colocada inicialmente uma mistura (50:50) de acetona e hexano, sendo trocada ao fim de alguns ciclos por uma solução apenas de

acetona. Este balão foi aquecido por uma manta de aquecimento elétrica, fazendo com que o solvente evapora-se. Acima do Soxhlet está um condensador de bolas através do qual passa um fluxo constante de água fresca. O vapor ao chegar ao condensador, condensa e cai para o Soxhlet, procedendo assim à descontaminação do bio-carvão. O Soxhlet possui um sifão e uma vez atingido o seu nível, o solvente entra em refluxo e retoma ao balão. Repetiu-se este ciclo ao longo de vários dias, até o solvente no Soxhlet ficar “limpo”, ou seja sem arrastar cor do bio-carvão. Depois de estarem completamente descontaminados, os bio-carvões foram deixados a secar. Neste procedimento a acetona teve como função a remoção de compostos polares e água, o hexano a remoção dos compostos apolares.



**Figura 2.8 - Sistema de descontaminação dos bio carvões por Soxhlet.**

(Legenda: 1 – condensador de bolas; 2 – Soxhlet com um cartucho no seu interior; 3 – balão com solvente; 4 – manta de aquecimento elétrica.)

- Análise elementar

Depois de descontaminados os bio-carvões, foi feita a sua análise elementar. A análise elementar foi realizada pelo mesmo método descrito no ponto (2.1.3) para os óleos usados. Apesar da amostra neste caso ser sólida, o método é o mesmo.

- Destilação do produto líquido absorvido no bio-carvão

Como referido anteriormente, a solução resultante da primeira descontaminação continha resíduos de produto líquido que tinha ficado impregnado no bio-carvão. A medição do produto líquido impregnado foi necessária para o cálculo dos rendimentos dos produtos de pirólise. Assim a solução foi destilada até

à secura, e pela diferença de pesos do balão de destilação, obteve-se a quantidade de líquido que estava impregnado no bio-carvão.

### 2.6.1. Análise imediata

Depois de completamente secos e descontaminados os bio-carvões, fez-se também a sua análise imediata, determinando assim o teor de cinzas. Este processo exige uma série de etapas e foi realizado em duplicado para cada amostra.

1. Inicialmente preparou-se os pesa-filtros colocando-os com a tampa de lado numa estufa a 105°C durante 1 hora, para a remoção de qualquer impureza. Em seguida com a ajuda de uma pinça retirou-se os pesa-filtros com a tampa da estufa e são deixados a arrefecer no exsiccador.
2. Depois de frios, os pesa-filtros foram pesados, com a tampa, e colocados no seu interior cerca de 0,250 g de amostra. Em seguida colocados novamente na estufa a 105°C com a tampa de lado, durante 1 noite.
3. Ao outro dia foram colocados novamente a arrefecer no exsiccador. Depois de frios foram novamente pesados, com a tampa e a diferença de pesos representa a humidade contida nos bio-carvões, permitindo assim calcular a massa de amostra seca, equação (2.17)

$$\text{Massa de amostra seca} = m_{\text{pesa filtro+amostra após } 105^{\circ}\text{C}} - m_{\text{pesa filtro}} \quad (2.17)$$

4. Em seguida preparou-se os cadinhos colocando-os com a tampa de lado na mufla a 550°C durante 1 hora. Em seguida com a ajuda de uma pinça retirou-se os cadinhos com a tampa da mufla e são deixados a arrefecer no exsiccador.
5. Depois de frios, os cadinhos foram pesados, com a tampa, e transferiu-se para o seu interior toda a amostra que estava nos pesa-filtros. Em seguida foram colocados novamente com a tampa de lado na mufla e foi feito um aquecimento em patamares de 50°C em 50°C mantendo-se durante 10 minutos em cada patamar, até aos 550°C e aí ficaram durante 5 horas.
6. No fim desse tempo foram colocados novamente a arrefecer no exsiccador. Depois de frios foram novamente pesados, com a tampa e a diferença de pesos permitiu o cálculo do teor de cinzas, equações (2.18) e (2.19).

$$\text{Massa de cinzas} = m_{\text{cadinho+amostra após } 550^{\circ}\text{C}} - m_{\text{cadinho}} \quad (2.18)$$

$$\text{Teor de cinzas} = \frac{\text{Massa de cinzas}}{\text{Massa de amostra seca}} \times 100 \quad (2.19)$$



### 2.6.2. Poder calorífico superior

A análise elementar juntamente com a análise imediata permitiu o cálculo do PCS dos bio-carvões. O PCS foi determinado pela correlação apresentada por Channiwala et al. (SA. Channiwala et al. 2002), equação (2.20).

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A \quad (2.20)$$

Sendo que,

*PCS* – Poder calorífico superior (MJ/kg)

*C, H, S, O, N* – representa o carbono, hidrogénio, enxofre, oxigénio e o azoto em percentagem de massa seca (%), dados obtidos através da análise elementar

*A* – representa o teor de cinzas em percentagem de massa seca (%), dado obtido pela análise aproximada

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização das matérias-primas, nos ensaios de pirólise e dos produtos obtidos.

#### 3.1. Caracterização das matérias-primas

A caracterização das matérias-primas teve como objetivo verificar as diferenças entre as várias matérias-primas e assim tentar compreender quais as características que mais influenciam e afetam o processo de pirólise e o seu rendimento.

Sob o ponto de vistas das características organoléticas, o óleo de girassol bruto encontrava-se no estado líquido, tinha uma cor amarela transparente e um ligeiro aroma a óleo, enquanto o óleo de girassol usado encontrava-se também no estado líquido, mas tinha uma cor amarela/alaranjada, bastante intensa e um forte aroma a óleo usado. O óleo de palma bruto encontrava-se num estado semissólido, tinha uma cor amarela/esbranquiçada e também um ligeiro aroma a óleo, enquanto o óleo de palma usado encontrava-se no estado sólido, tinha uma cor de castanho claro e um cheiro um pouco mais intenso.

##### 3.1.1. Densidade e índice de acidez

Na Tabela 3.1 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização da densidade e índice de acidez dos óleos.

**Tabela 3.1 – Densidade e índice de acidez dos óleos.**

		Óleo Girassol Bruto	Óleo Girassol Usado	Óleo Palma Bruto	Óleo Palma Usado
Densidade (g/ml)	<i>Temperatura (<math>\approx 25^{\circ}\text{C}</math>)</i>				
	Média	0,823	0,907		
	Desvio padrão	0,004	0,001		
	<i>Temperatura (<math>60^{\circ}\text{C}</math>)</i>				
	Média	0,841	0,833	0,871	0,854
	Desvio padrão	0,006	0,003	0,004	0,006
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	Média	0,617	3,389	0,593	2,151
	Desvio padrão	0,079	0,157	0,063	0,154

Segundo a Tabela 3.1, verificou-se que as densidades das várias matérias-primas utilizadas neste trabalho são muito semelhantes entre si. A densidade do óleo de palma bruto a  $60^{\circ}\text{C}$  coincide com o valor

encontrado na literatura que apontava para uma densidade de 0,8702 (g/ml). Quanto ao óleo de girassol bruto a 25°C verificou-se uma densidade ligeiramente inferior à apontada na literatura (0,915 – 0,919 g/ml) (CHEMPRO). O óleo de girassol usado à temperatura de 25°C verifica-se um aumento da densidade comparativamente ao óleo de girassol bruto, o óleo de palma usado a 60°C verifica-se uma densidade muito semelhante ao óleo de palma bruto.

Quanto ao índice de acidez, os óleos de palma e girassol brutos, visto serem óleos refinados para consumo humano tem um índice de acidez dentro dos valores indicados pela norma alimentar CODEX-STAN 210-1999, para este tipo de óleos (0,6 mgKOH/g). O óleo de palma usado tem um índice de acidez semelhante ao índice de acidez relatado por Leung (D.Y.C. Leung, 2006) para óleos usados em processos de fritura (2,1 mgKOH/g), enquanto o óleo de girassol usado tem um índice de acidez superior. Verifica-se assim, uma diferença entre os óleos brutos e os usados. Esta diferença deve-se ao facto de durante o processo de fritura os óleos sofrerem reações térmicas, oxidativas e hidrolíticas resultando na consequente degradação dos ácidos gordos. E também se verificou um maior índice de acidez no óleo de girassol usado comparativamente ao óleo de palma usado, isto ocorre devido ao facto dos óleos polinsaturados, como é o caso do óleo de girassol, sofrerem mais com a oxidação (ELIANA, 2008).

### 3.1.2. Perfil de ácidos gordos

O perfil de ácidos gordos dos óleos utilizados não foi experimentalmente determinado apresentando-se valores da literatura que exemplificam os perfis típicos para cada um destes tipos de óleo.

O óleo de girassol é constituído essencialmente por ácidos gordos insaturados (cerca de 88%), predominando os poli-insaturados. Os principais ácidos gordos que constituem o óleo de girassol são o ácido linoleico (C18:2) e o ácido oleico (C18:1), verifica-se no entanto um reduzido teor do ácido linolénico (C18:3), como se pode observar na Tabela 3.2 (Oliveira M.F. et al., 2004).

O óleo de palma é constituído essencialmente por ácidos gordos saturados (cerca de 76%), o que o torna semissólido à temperatura ambiente. Os principais ácidos gordos que constituem o óleo de palma são o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oleico (C18:1), e em menor teor o ácido linoileico (C18:2) e o ácido esteárico (C18:0), como se pode observar na Tabela 3.2 (Malaysian Palm Oil Council).

**Tabela 3.2 - Valor médio dos ácidos gordos presentes em diferentes óleos vegetais.**

Oleaginosas	Principais ácidos gordos (%)					Ácidos gordos saturados	Ácidos gordos insaturados (%)	
	(C16:0)	(C18:0)	(C18:1)	(C18:2)	(C18:3)	(%)	Mono-insaturados	Poli-insaturados
	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico			
Girassol <sup>1</sup>	3 - 10	1 - 10	14 - 65	20 - 75	<0,7	11,6	23,1	65,3
Palma <sup>2</sup>	32 - 45	2 - 7	38 - 52	5 - 11		76,5	17,1	3,0

<sup>1</sup>(Fonte: OLIVEIRA M.F. et al., 2004)

<sup>2</sup>(Fonte: CHEMPRO)

Quanto aos óleos usados, as condições de fritura propiciam a formação de um número considerável de substâncias provenientes de reações térmicas, oxidativas e hidrolíticas, resultando na formação de uma mistura complexa de substâncias conhecidas como "compostos polares" e na consequente degradação dos ácidos gordos formando aldeídos, cetonas, substâncias cíclicas entre outras (E.P. Kalogianni et al., 2011).

O nível de alteração dos ácidos gordos depende de muitas variáveis, tais como a temperatura, tempo, aquecimento descontínuo ou contínuo, entre outras e o grau de insaturação do óleo é também uma importante variável. Os óleos vegetais que possuem uma grande quantidade de ácidos gordos polinsaturados, como é o caso do óleo de girassol, estão mais sujeitos à oxidação do que os óleos que possuem uma maior quantidade de ácidos gordos saturados, como é o caso do óleo de palma (Carmen Dobarganes et al., 2000).

### 3.1.3. Análise elementar

Tal como referido anteriormente, a matéria-prima de maior interesse no estudo deste trabalho era o óleo de palma e girassol usados. Foi então feita a análise elementar destes óleos, tal como descrito no ponto 2.1.3. A análise elementar forneceu informações em percentagem de peso seco, dos valores presentes na amostra de carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (O). E com estes dados, foi então possível determinar o poder calorífico superior (PCS) dos óleos (Tabela 3.3), segundo o mesmo método descrito para os bio-óleos no ponto 2.5.

**Tabela 3.3 - Concentração em peso seco dos elementos presentes nos óleos e o poder calorífico superior (PCS).**

Óleo	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	PCS (MJ/kg)
Óleo de Palma Usado	0,00	76,68	12,53	0,00	10,79	40,33
Óleo de Girassol Usado	0,00	75,73	12,99	0,00	11,28	40,47

Pela análise da tabela anterior, pode-se verificar que ambos os óleos não possuem azoto (N) nem enxofre (S) e que possuem em percentagens semelhantes os restantes elementos. Assim em média os óleos alimentares usados estudados neste trabalho possuem 76,21% de carbono (C), 12,76% de hidrogénio (H) e 11,04% de oxigénio (O). O que em termos de PCS dá um valor médio de 40,40 (MJ/kg).

### 3.2. Ensaio de pirólise

Os ensaios de pirólise realizados neste trabalho tiveram como objetivo estudar o efeito de várias condições de ensaio nos diferentes óleos, de forma a avaliar os seus efeitos em termos de conversão e rendimentos de produtos obtidos. As condições avaliadas foram a temperatura, o tempo e a atmosfera de reação, utilizadas na pirólise. A Tabela 3.4 apresenta as condições operacionais selecionadas para cada ensaio efetuado.

**Tabela 3.4 – Condições operacionais selecionadas para cada ensaio.**

Ensaio	Óleo	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)	Atmosfera
<b>OP1</b>	Óleo de Palma Bruto	420	30	Vácuo
<b>OPU1</b>	Óleo de Palma Usado	400	10	Vácuo
<b>OPU2</b>	Óleo de Palma Usado	420	30	Vácuo
<b>OPU3</b>	Óleo de Palma Usado	420	30	Azoto
<b>OPU4</b>	Óleo de Palma Usado	420	10	Vácuo
<b>OG1</b>	Óleo de Girassol Bruto	420	30	Vácuo
<b>OGU1</b>	Óleo de Girassol Usado	420	30	Vácuo
<b>OGU2</b>	Óleo de Girassol Usado	420	30	Azoto
<b>OGU3</b>	Óleo de Girassol Usado	420	10	Vácuo
<b>OGU4</b>	Óleo de Girassol Usado	420	10	Azoto

O primeiro ensaio realizado foi com óleo de palma usado a 400°C, 10 minutos e vácuo. Foi com base nos resultados obtidos neste ensaio que se selecionou os parâmetros seguintes. No sentido de estudar o efeito de cada um dos parâmetros e a correta análise de cada uma das variáveis em estudo, foram também escolhidos alguns valores constantes: temperatura de reação de 420°C, tempo de reação de 10 ou 30 minutos, a atmosfera de pirólise a vácuo ou com azoto (N<sub>2</sub>) e a massa de óleo inicial de 100 g.

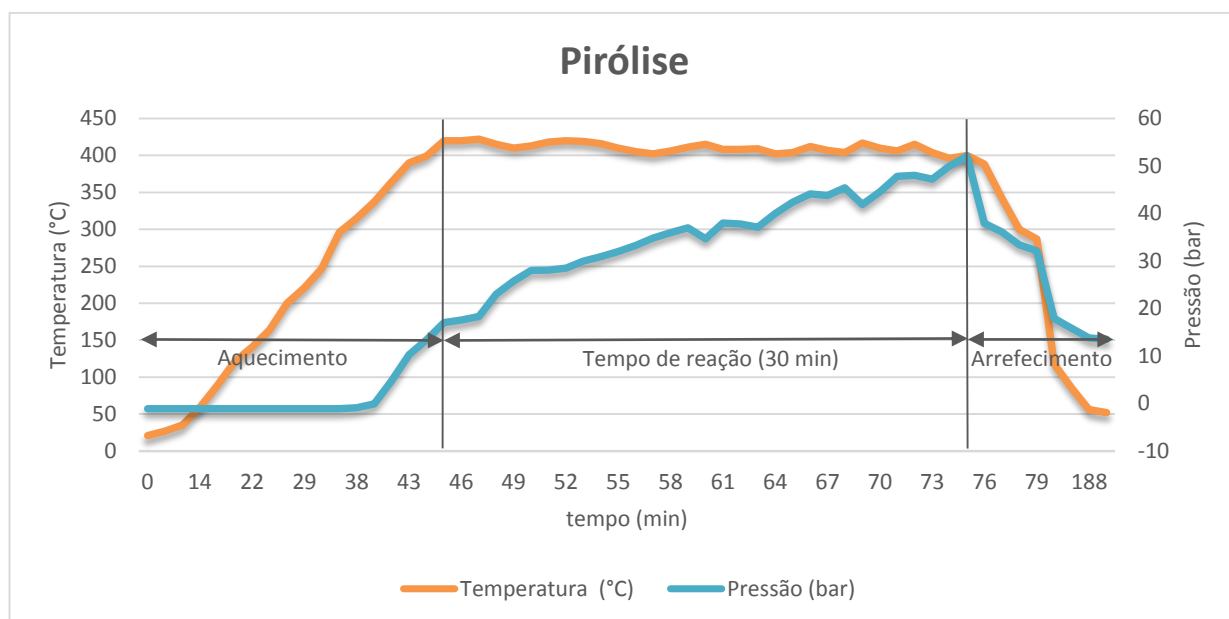
No entanto, devido à falta de tempo não foi possível realiza todos os ensaios previsto inicialmente e que iriam permitir a correta comparação e análise entre os vários ensaios. Assim não foi possível realizar o ensaio com óleo de palma usado a 420°C, 10 minutos e azoto, nem o ensaio com óleo de girassol usado a 400°C, 10 minutos e vácuo.

A massa de óleo inicial visto ter sido medida por gravimetria, o valor oscilou um pouco entre os vários ensaios, em média em cada ensaio utilizou-se 100,5 g de óleo  $\pm 0,3$  g.

Nos ensaios com atmosfera de vácuo, o que se fez foi a remoção do ar contido no reator, iniciando-se assim os ensaios com uma pressão de -1,1 bar. Na realidade este valor corresponde a uma pressão de 0 bar, mas existia um pequeno diferencial entre o valor observado no manómetro e o valor registado pelo controlador digital. Em termos de registo considerou-se o valor registado pelo controlador digital. Nos ensaios com atmosfera de azoto o que se fez foi, primeiro vácuo no reator e em seguida encheu-se o reator com azoto até este atingir uma pressão de 6 bar, iniciando-se os ensaios a essa pressão.

Apesar de os ensaios iniciarem às pressões indicadas, com o aumento progressivo da temperatura a pressão também aumentou. Nos ensaios com atmosfera de vácuo a pressão máxima verificada foi de 52,1 bar, nos ensaios com atmosfera de azoto a pressão máxima verificada foi de 72,7 bar. Este aumento de pressão deveu-se sobretudo à formação dos produtos gasosos durante a pirólise, constituídos de moléculas menores e mais voláteis produzidas por clivagem térmica dos materiais de partida.

Pode-se observar um exemplo de um perfil típico da variação de temperatura e pressão durante um dos ensaios de pirólise, na Figura 3.1. No gráfico estão representadas duas curvas relativas à temperatura e à pressão registadas ao longo do ensaio. Este ensaio teve um tempo de reação de 30 minutos, contados a partir do momento que o interior da autoclave atinge a temperatura de reação. Observa-se que efetivamente há um aumento da pressão com o aumento da temperatura. Quando a temperatura de reação é atingida aos 45 minutos, esta é mantida, no entanto a pressão continua a aumentar, atingido o valor máximo no fim do tempo de reação aos 75 minutos. No fim do tempo de reação, assim que o sistema de arrefecimento é acionado verifica-se uma rápida diminuição da temperatura e da pressão, tendo-se assim a certeza que as condições operacionais selecionadas foram reproduzidas.



**Figura 3.1 – Perfil da variação de temperatura e pressão durante o ensaio de pirólise de óleo de girassol bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**

Da análise dos perfis de pirólise dos vários ensaios, verificou-se que em média demorou-se 48,56 minutos até o reator atingir a temperatura de reação, o que corresponde a uma taxa de aquecimento de 8,64°C/min.

### 3.2.1. Balanço de massas

No balanço de massas do reator, foram identificadas todas as entradas e saídas de materiais. Nas entradas considerou-se a massa de óleo inicial e de gás introduzido no reator. Nas saídas considerou-se os produtos gasosos, líquidos e sólidos. Desta forma, foi também possível determinar o erro de fecho de cada ensaio. Este erro ocorre devido a vários fatores difíceis de controlar, tais como perdas por evaporação, alterações de volumes, erros associados à pesagem, erros associados ao processo de recolha dos produtos, entre outros.

O erro de fecho é calculado segundo as seguintes equações:

$$\text{erro de fecho} = m_{\text{óleo}} + m_{N_2} - (m_{\text{gases}} + m_{\text{líquidos}} + m_{\text{sólidos}}) \quad (3.1)$$

$$\text{erro de fecho relativo (\%)} = 100 - (\eta_{\text{gases}} + \eta_{\text{líquidos}} + \eta_{\text{sólidos}}) \quad (3.2)$$

A massa de óleo inicial foi determinada segundo o método descrito no ponto (2.3), a massa de gás introduzido no reator segundo o ponto (2.2.2.1) equação (2.4), a massa dos produtos gasosos, líquidos e sólidos segundo o ponto (2.3) equações (2.6) (2.7) (2.8), o rendimento de gases, líquidos e sólidos, equações (2.9) (2.10) (2.11).

Verificou-se que o erro de fecho variou entre 0,6 e 9,5%, tendo sido valores de erro considerados aceitáveis. As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam os valores considerados no balanço de massas.

**Tabela 3.5 – Massas obtidas nos ensaios de pirólise e erro de fecho.**

Ensaio	$m_{\text{óleo}}$ (g)	$m_{N_2}$ (g)	$m_{\text{gases}}$ (g)	$m_{\text{líquidos}}$ (g)	$m_{\text{sólidos}}$ (g)	<i>erro de fecho</i> (g)
<b>OP1</b>	100,2		15,5	81,1	0,4	3,2
<b>OPU1</b>	100,2		10,4	89,8	0,0	0,0
<b>OPU2</b>	100,1		19,2	79,2	1,7	0,0
<b>OPU3</b>	100,4	8,9	19,5	80,0	2,1	7,8
<b>OPU4</b>	101,0		13,0	87,3	0,0	0,7
<b>OG1</b>	100,7		23,2	65,1	8,3	4,1
<b>OGU1</b>	100,6		16,0	78,4	3,9	2,2
<b>OGU2</b>	100,5	8,9	21,4	70,5	7,3	10,4
<b>OGU3</b>	100,3		16,6	80,0	1,6	2,1
<b>OGU4</b>	100,7	8,9	18,4	78,0	3,0	10,3

**Tabela 3.6 – Rendimentos obtidos nos ensaios de pirólise e erro de fecho relativo.**

Ensaio	$\eta_{\text{gases}}$ (% $m/m$ )	$\eta_{\text{líquidos}}$ (% $m/m$ )	$\eta_{\text{sólidos}}$ (% $m/m$ )	<i>erro de fecho relativo</i> (%)
<b>OP1</b>	15,5	80,9	0,4	3,2
<b>OPU1</b>	10,4	89,6	0,0	0,0
<b>OPU2</b>	19,2	79,1	1,7	0,0
<b>OPU3</b>	17,8	73,2	1,9	7,1
<b>OPU4</b>	12,9	86,4	0,0	0,6
<b>OG1</b>	23,1	64,6	8,3	4,0
<b>OGU1</b>	15,9	77,9	3,9	2,2
<b>OGU2</b>	19,5	64,4	6,6	9,5
<b>OGU3</b>	16,6	79,8	1,6	2,1
<b>OGU4</b>	16,7	71,2	2,7	9,4

### 3.3. Rendimento dos produtos de pirólise

Na tabela 3.6 pode-se observar os rendimentos mássicos dos produtos gasosos, líquidos e sólidos, obtidos nos vários ensaios de pirólise. Verifica-se de facto um grande rendimento dos produtos líquidos, variando



entre 64,4 e os 89,6%. Os produtos gasosos variam entre os 10,4 e os 19,5%. E os produtos sólidos entre os 0,4 e os 8,3%. Assim para uma análise mais correta, o rendimento dos produtos líquidos foi ainda dividido em fração destilável e fração não destilável. O rendimento de cada uma destas frações é calculado segundo as seguintes equações:

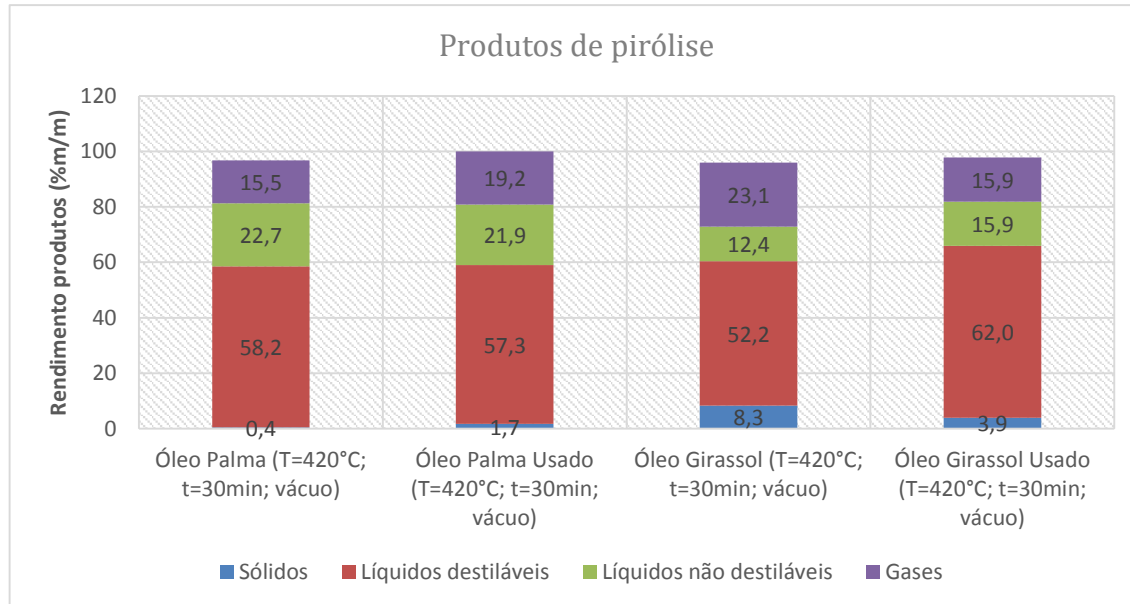
$$\eta_{\text{líquido destilável}}(\% \text{ m/m}) = \frac{(\eta_{1^{\text{a}} \text{ fração}} + \eta_{2^{\text{a}} \text{ fração}})}{100} \times \eta_{\text{líquidos}} \quad (3.3)$$

$$\eta_{\text{líquido não destilável}}(\% \text{ m/m}) = \frac{\eta_{\text{fração não destilável}}}{100} \times \eta_{\text{líquidos}} \quad (3.4)$$

Os rendimentos da 1ª fração, 2ª fração e fração não destilável, foram calculados segundo o ponto 2.5.1, equações (2.13), (2.14) e (2.15), respetivamente.

Em seguida é feita uma análise dos rendimentos dos produtos obtidos, no estudo dos vários parâmetros experimentais investigados neste trabalho.

### 3.3.1. Comparação entre as matérias-primas



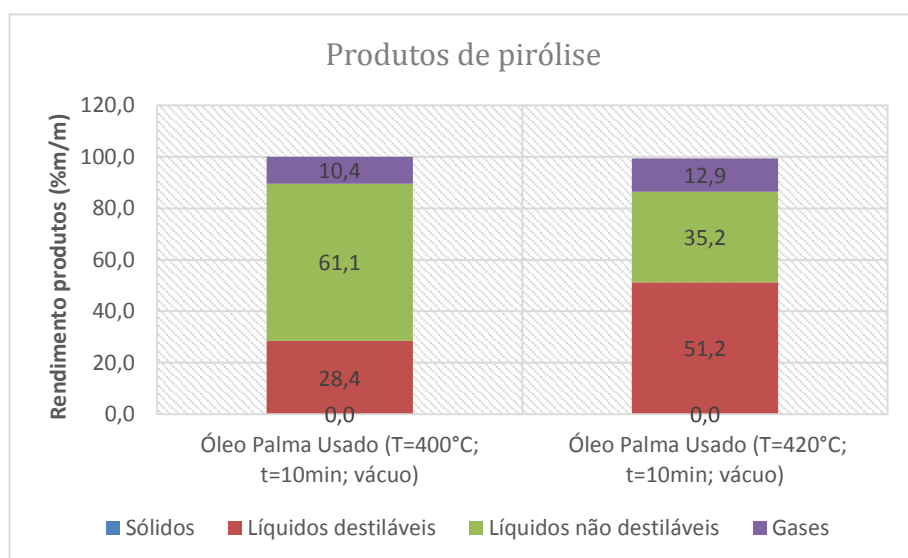
**Figura 3.2 – Comparação dos rendimentos dos produtos de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

Nos ensaios de pirólise com óleos brutos ou os respetivos óleos usados, nas mesmas condições de ensaio, verificaram-se rendimentos mássicos muito semelhantes, como se pode verificar na Figura 3.2.

Verifica-se que o óleo de girassol bruto e usado em comparação com os óleos de palma produziu mais produtos sólidos, reduzindo assim os produtos líquidos. E no caso do óleo de girassol bruto obteve-se o maior rendimento de produtos sólidos (8,3%) e gasosos (23,1%) de todos os ensaios de pirólise realizados. No entanto o óleo de palma bruto e usado apesar de ter produzido mais produtos líquidos, produziu também mais produtos líquidos não destiláveis, enquanto o óleo de girassol bruto e usado, produziu menos produtos líquidos, mas com uma maior fração destilável.

Em geral, verifica-se assim não haver diferenças significativas entre os óleos brutos e os óleos usados, obtendo-se igualmente bons rendimentos de produtos líquidos com os óleos usados.

### 3.3.2. Efeito da temperatura de reação



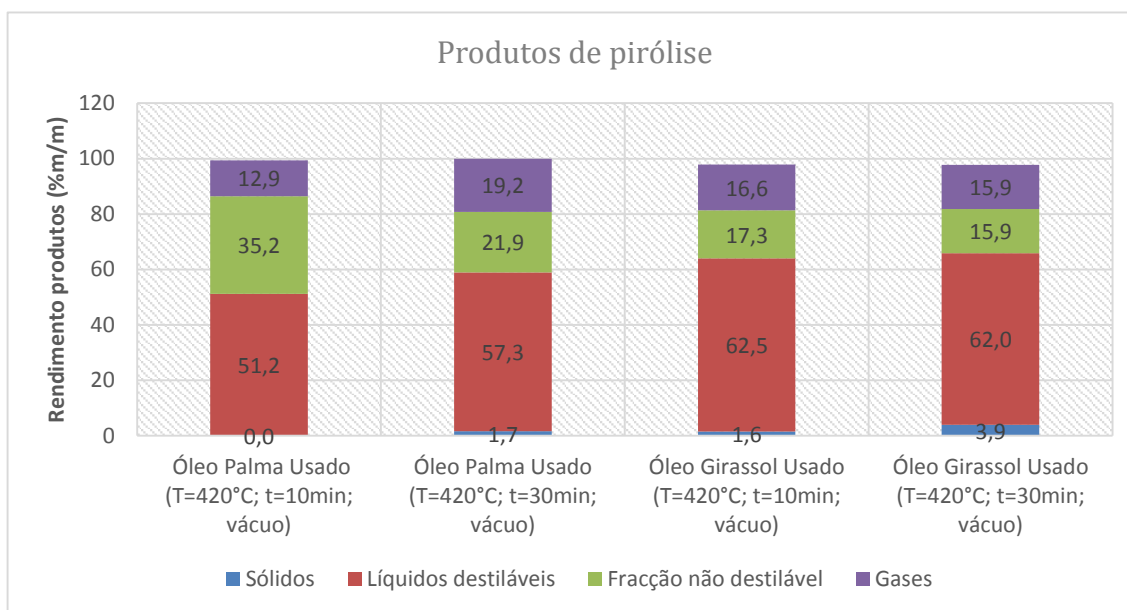
**Figura 3.3 – Efeito da temperatura de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo.**

Como se pode verificar na Figura 3.3, nos ensaios de pirólise com óleo de palma usado em que se variou apenas a temperatura de reação (400°C e 420°C), obtiveram-se rendimentos mássicos de produtos sólidos e de produtos gasosos semelhantes para as duas temperaturas testadas. As principais diferenças encontraram-se nos produtos líquidos. Apesar de nestes ensaios se ter obtido os maiores rendimentos de produtos líquidos de todos os ensaios de pirólise, no ensaio a 400°C obteve-se 89,6% e no ensaio a 420°C obteve-se 86,9%, verifica-se uma grande diferença entre os produtos líquidos destiláveis e não destiláveis. À temperatura de 400°C obteve-se o maior rendimento de produtos líquidos não destiláveis (61,1%) e o menor de produtos líquidos destiláveis (28,4%) de todos os ensaios de pirólise, o que sugere uma reduzida conversão do óleo original. Enquanto à temperatura de 420°C esta diferença inverteu e obteve-se mais produtos líquidos destiláveis (51,2%) e menos produtos líquidos não destiláveis (35,2%).

Verificou-se assim que a temperatura de reação em termos de rendimento de produtos líquidos e gasosos, não faz variar muito, no entanto quando se avalia os produtos líquidos em produtos líquidos destiláveis e não destiláveis, aí a temperatura torna-se determinante, sugerindo que o aumento da temperatura de reação aumenta o rendimento dos produtos líquidos destiláveis, diminuindo os não destiláveis, o que pode ser uma indicação da conversão do produto original.

### 3.3.3. Efeito do tempo de reação

- Com atmosfera de vácuo



**Figura 3.4 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo**

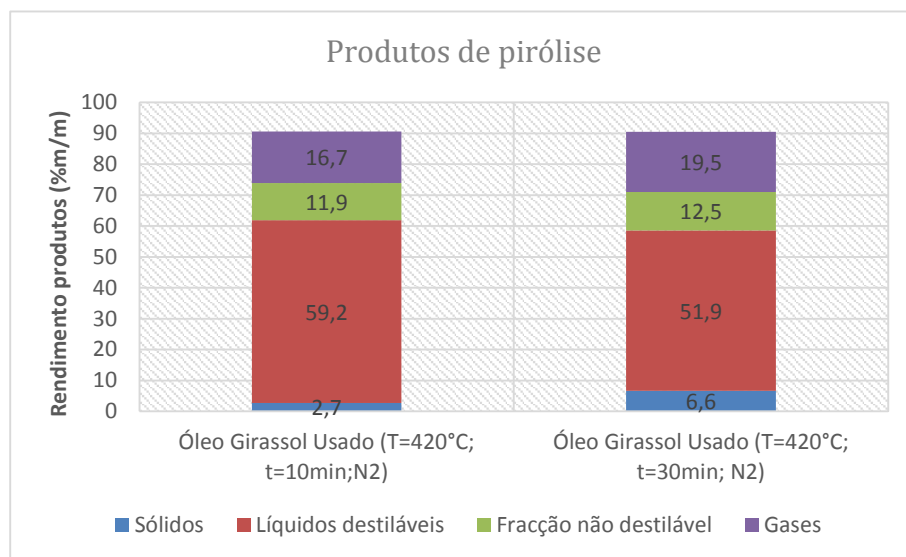
Segundo a Figura 3.4 os ensaios de pirólise realizados à mesma temperatura e a vácuo, mas a diferentes tempos de reação, não se verificaram diferenças significativas nos rendimentos entre o mesmo óleo. Verificam-se pequenas tendências com o aumento do tempo de reação, mas diferentes do óleo de palma usado para o óleo de girassol usado.

No caso do óleo de palma usado, quando há um aumento do tempo de reação de 10 minutos para 30 minutos, verifica-se um aumento dos produtos gasosos e sólidos, reduzindo assim os produtos líquidos. No entanto há uma redução dos produtos líquidos não destiláveis, aumentando os produtos líquidos destiláveis, o que sugere uma maior conversão dos produtos originais.

No caso do óleo de girassol usado com o aumento do tempo de reação, verifica-se também um aumento dos produtos sólidos, uma diminuição dos produtos líquidos, mas uma ligeira redução dos produtos

gasosos. Quanto aos produtos líquidos não destiláveis verifica-se também uma redução, mas inferior à que acontece com o óleo de palma usado e a fração destilável permanece praticamente igual.

- Com atmosfera de azoto

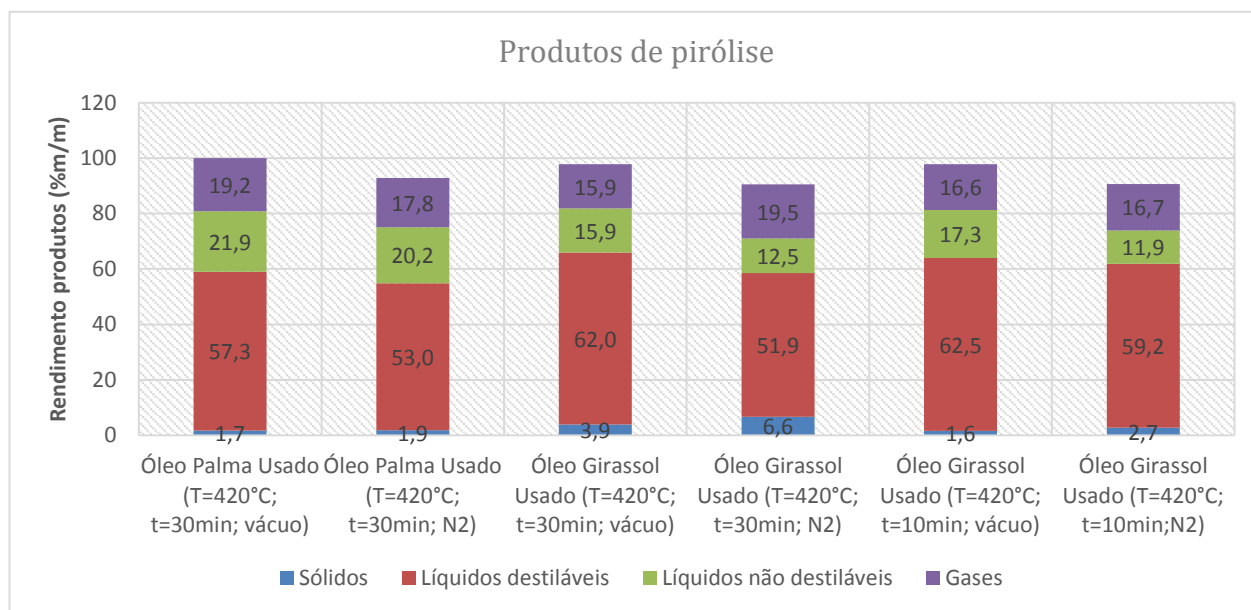


**Figura 3.5 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto.**

Segundo a Figura 3.5 os ensaios de pirólise realizados à mesma temperatura mas com atmosfera de azoto e a diferentes tempos de reação, não se verificaram diferenças significativas nos rendimentos.

Quando há um aumento do tempo de reação de 10 para 30 minutos, verifica-se um ligeiro aumento dos produtos gasosos e sólidos, reduzindo assim os produtos líquidos. Verifica-se ainda um ligeiro aumento dos produtos líquidos não destiláveis, reduzindo assim os produtos líquidos destiláveis. No entanto estas diferenças são pouco significativas

### 3.3.4. Efeito da atmosfera de reação



**Figura 3.6 - Efeito da atmosfera de reação nos rendimentos dos produtos de pirólise. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto.**

Como se pode observar na Figura 3.6 e também na Tabela 3.6, verifica-se um maior erro de fecho associado a todos os ensaios com atmosfera de reação de azoto, o que pode traduzir a que as diferenças observadas no gráfico entre os ensaios com atmosfera de vácuo e com atmosfera de azoto dos respetivos óleos se devam à diferença do rendimento mássico total nos ensaios.

Em geral, em todos os ensaios com azoto verifica-se que estes produziram mais produtos sólidos e menos produtos gasosos e líquidos, quando comparados com os respetivos ensaios a vácuo.

Apesar de se verificar estas ligeiras diferenças, presume-se que não tenham ocorrido diferenças significativas nos rendimentos mássicos dos produtos entre os ensaios dos respetivos óleos. Estas diferenças deveram-se sobretudo à diferença entre os rendimentos mássicos totais. O que pode indicar, que a variação da atmosfera de reação não tenha afetado significativamente os rendimentos dos produtos, embora os ensaios com atmosfera de azoto tenha atingido pressões mais elevadas e a composição dos produtos possa ser diferente, como se irá observar mais à frente.

### 3.4. Composição dos produtos gasosos

Em cada ensaio foi recolhido uma amostra dos produtos gasosos formados e analisada por cromatografia gasosa com detetor de condutividade térmica (GC-TCD), tal como descrito no ponto 2.4. Esta técnica permitiu determinar a composição dos principais gases permanentes presentes nas amostras, hidrogénio (H<sub>2</sub>), oxigénio (O<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Não foi possível calcular o valor real das concentrações destes compostos (análise quantitativa), mas foi feita antes uma comparação das concentrações relativas de cada um dos gases presentes nas diferentes amostras.

**Tabela 3.7 –Concentração relativa dos gases presentes nos produtos gasosos obtidos em cada ensaio de pirólise.**

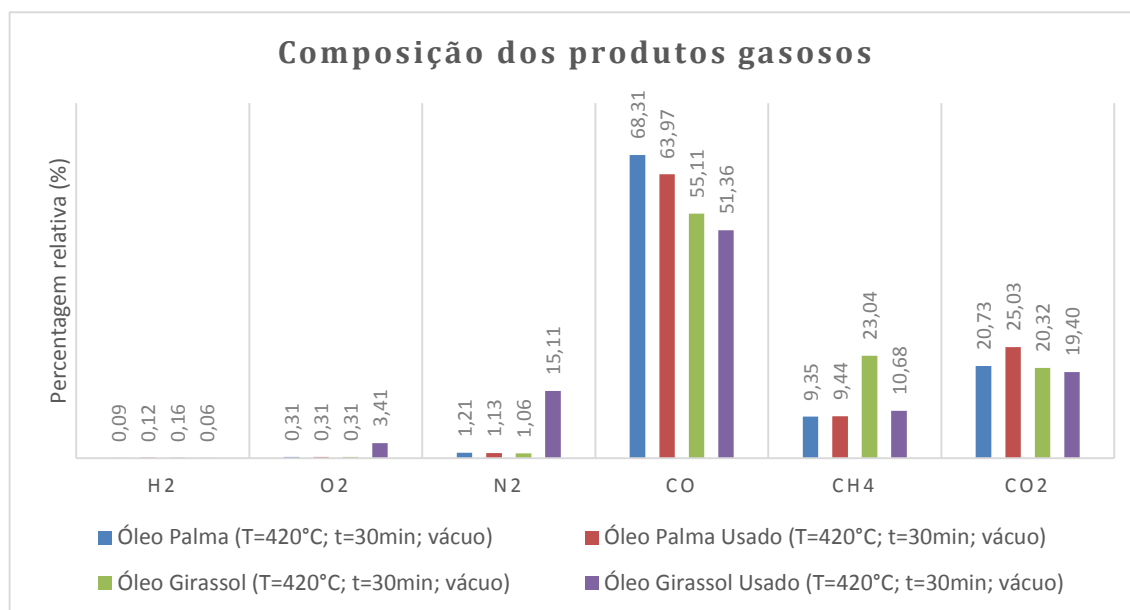
Ensaio	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CO (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
OP1	0,09	0,31	1,21	68,31	9,35	20,73
OPU1	0,10	0,46	1,88	73,20	3,34	21,02
OPU2	0,12	0,31	1,13	63,97	9,44	25,03
OPU3	0,11	0,00	47,02	34,34	6,09	12,45
OPU4	0,05	0,78	2,88	65,71	6,00	24,58
OG1	0,16	0,31	1,06	55,11	23,04	20,32
OGU1	0,06	3,41	15,11	51,36	10,68	19,40
OUG2	0,11	0,00	43,85	32,56	12,34	11,14
OGU3	0,16	0,12	0,60	68,28	10,95	19,88
OGU4	0,08	0,08	45,62	34,10	9,94	10,17

Como se pode observar na Tabela 3.7 a concentração de hidrogénio (H<sub>2</sub>) e oxigénio (O<sub>2</sub>) encontram-se em porções reduzidas, variando o hidrogénio entre 0,05 e 0,16% e o oxigénio entre 0,12 e 3,41%. E as concentrações de azoto (N<sub>2</sub>) só são mais elevadas nos ensaios realizados com uma atmosfera de azoto, como seria de esperar, pois foi introduzido em excesso. Nos ensaios com atmosfera de vácuo a concentração de azoto varia entre 0,60 e 15,11% e nos ensaios com atmosfera de azoto varia entre 43,85 e 47,02%. Predomina assim a concentração de monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), variando o monóxido de carbono entre 32,56 e 73,20 %, o metano entre 3,34 e 23,04% e o dióxido de carbono entre 10,17 e 25,03%.

Verificou-se assim que a composição dos produtos gasosos é semelhante em todos os ensaios experimentais, predominando as concentrações de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) sugerindo, sobretudo a concentração elevada de monóxido de carbono, que o produto gasoso formado terá um elevado poder calorífico. Estas concentrações devem-se sobretudo às reações de descarbonilação e descarboxilação que ocorrem durante o cracking secundário e o metano (CH<sub>4</sub>) devido sobretudo à quebra das ligações C-C. Os restantes gases encontram-se em concentrações mais reduzidas, com a exceção do azoto (N<sub>2</sub>) nos ensaios com atmosfera de azoto.

Em seguida é feita uma análise das concentrações relativas de cada um dos gases das diferentes amostras, no estudo dos vários parâmetros experimentais investigados neste trabalho.

### 3.4.1. Comparação entre as matérias-primas



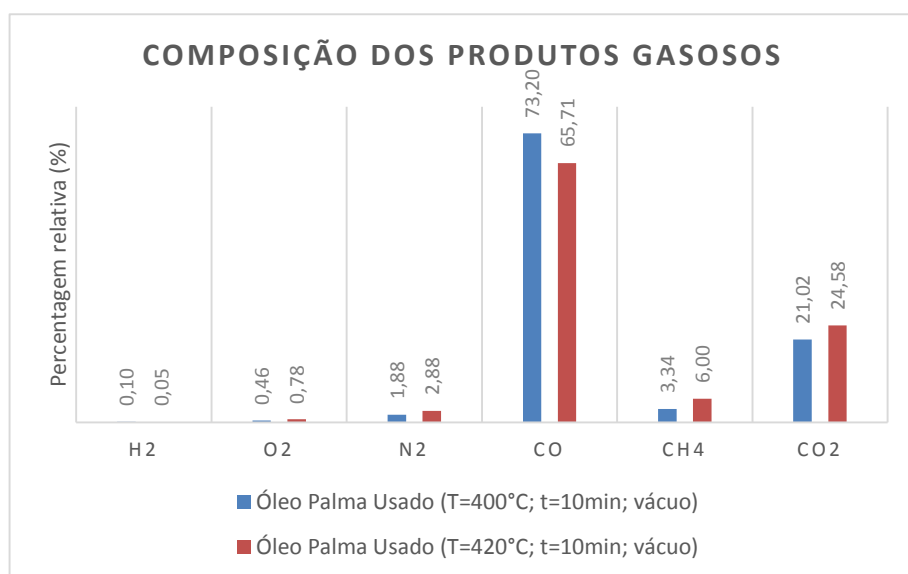
**Figura 3.7 - Comparação da composição dos produtos gasosos de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

Nos ensaios de pirólise com óleos brutos ou os respetivos óleos usados, nas mesmas condições de ensaio, verificaram-se diferenças significativas nas concentrações dos gases, como se pode verificar na Figura 3.7.

Verifica-se uma concentração reduzida de hidrogénio e oxigénio. No caso do azoto destaca-se o ensaio com óleo de girassol usado a 420°C, 30 minutos e vácuo, com 15,11%, mas esta concentração deve-se a um erro que ocorreu durante a recolha da amostra. O saco de recolha tinha uma fuga. Assim a partir daqui todos os valores correspondentes a este ensaio foram desprezados, assim como os valores de monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, podendo estar também alterados.

No monóxido de carbono verifica-se uma tendência de redução da concentração do óleo bruto para o óleo usado, devido tal como referido anteriormente à descarboxilação. Em relação ao metano, neste caso destaca-se o óleo de girassol bruto com 23,04%, o valor mais elevado de todos os ensaios realizados, isto deve-se ao facto deste óleo ser saturado e possuir sobretudo ligações duplas que são mais instáveis. No dióxido de carbono destaca-se o óleo de palma usado com 25,03%, o valor mais elevado de todos os ensaios realizados.

### 3.4.2. Efeito da temperatura de reação



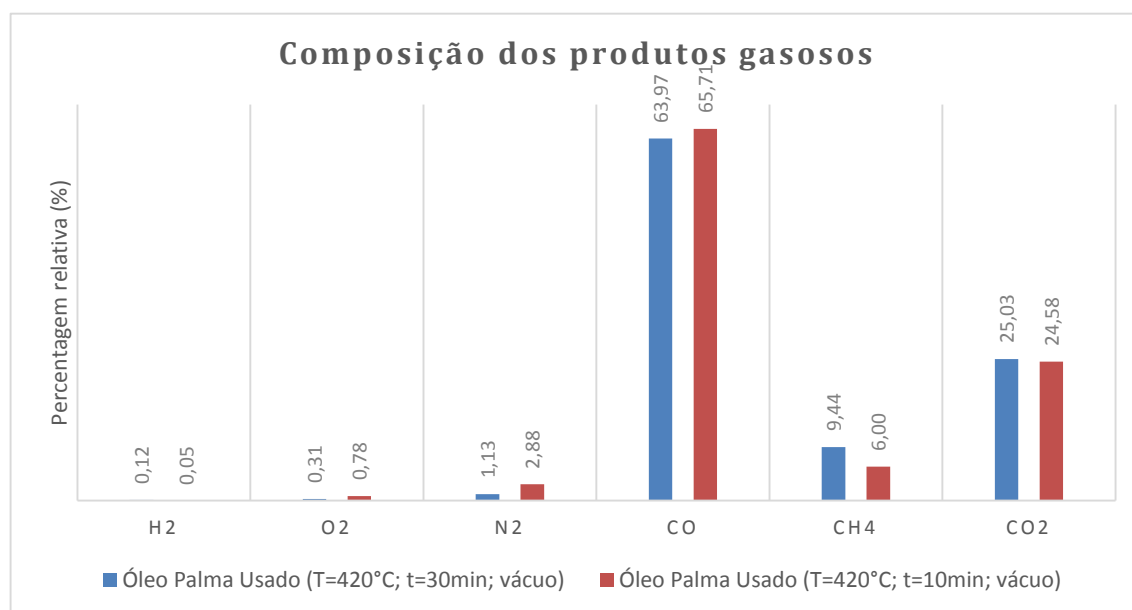
**Figura 3.8 – Efeito da temperatura de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo.**

Como se pode verificar na Figura 3.8, a variação da temperatura de reação de 400°C para 420°C faz variar as concentrações dos gases presentes nos produtos gasosos. Continua-se a verificar uma concentração reduzida de hidrogénio, oxigénio e azoto. Mas ao aumentar a temperatura verifica-se uma tendência de diminuição da concentração do monóxido de carbono, ou seja uma menor descarbonilação e um aumento da concentração do metano e do dióxido de carbono, ou seja uma maior descarboxilação.



### 3.4.3. Efeito do tempo de reação

- Com atmosfera de vácuo



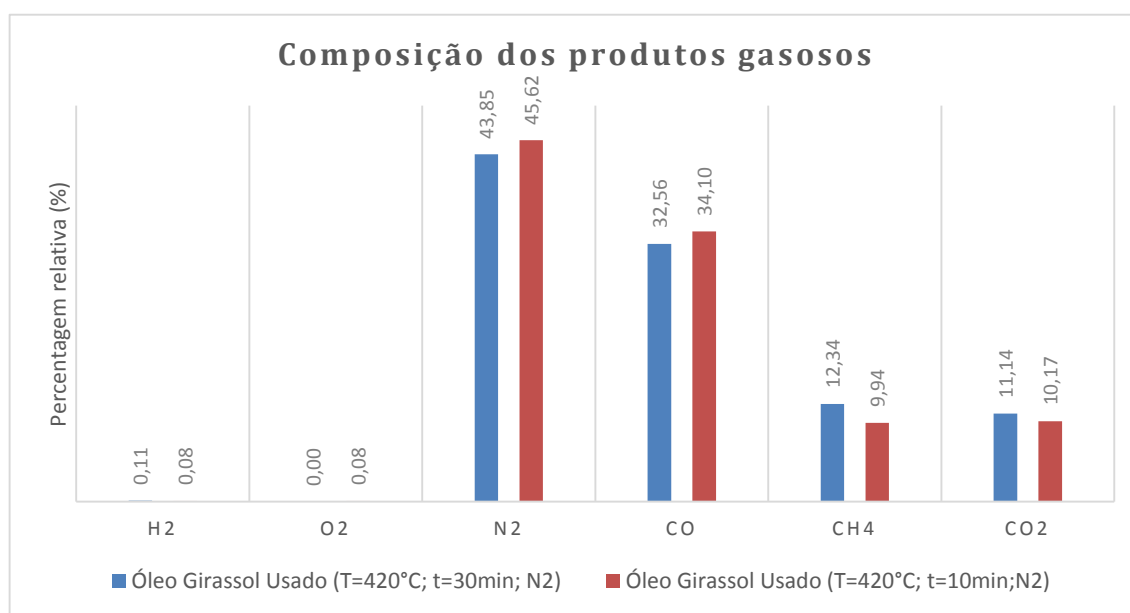
**Figura 3.9 - Efeito do tempo de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

Segundo a Figura 3.9, a variação do tempo de reação nos ensaios a vácuo, teve pouca influência nas concentrações de dióxido de carbono e metano. Ao passar de um tempo de reação de 10 para 30 minutos, a concentração de dióxido de carbono foi praticamente a mesma nos ensaios de óleo de palma usado. A concentração de metano verifica-se um aumento da concentração, mas pouco significativa.

Quanto à concentração de monóxido de carbono com o aumento do tempo verifica-se uma ligeira diminuição da concentração.

As concentrações de hidrogénio, oxigénio e azoto continuam-se a verificar em concentrações reduzidas.

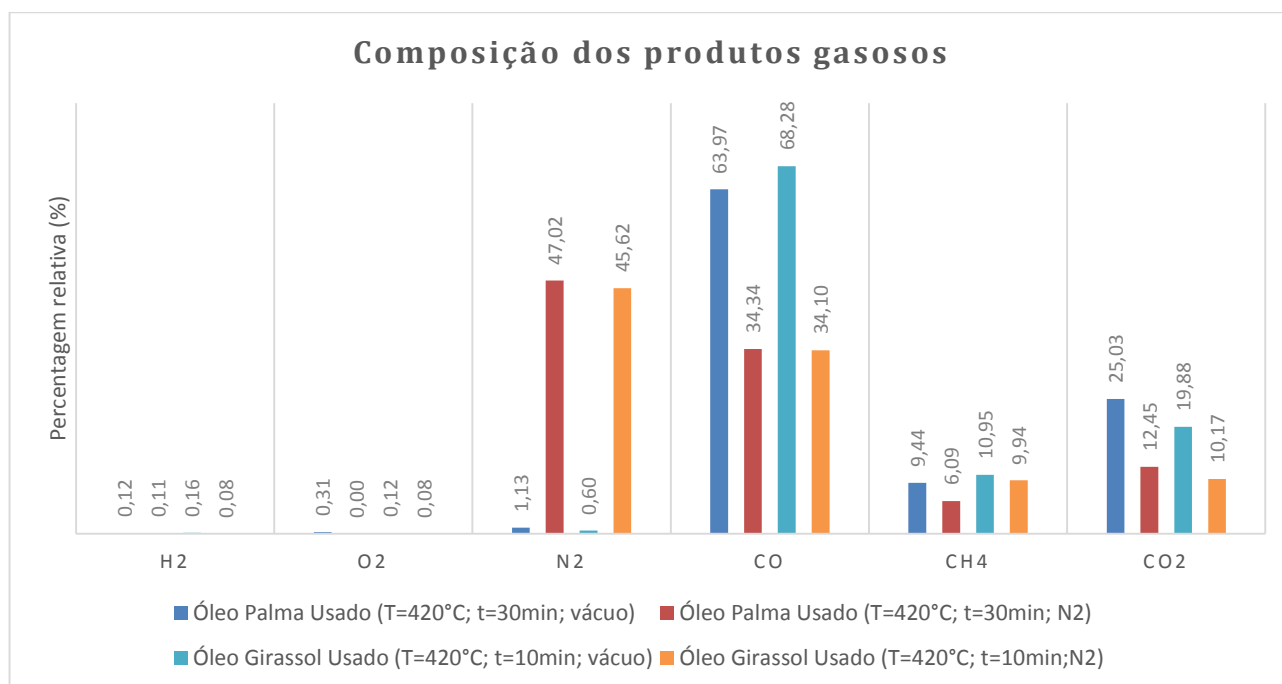
- Com atmosfera de azoto



**Figura 3.10 - Efeito do tempo de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto**

Nos ensaios com atmosfera de azoto, não se verificam diferenças significativas na composição dos produtos gasosos, relativamente ao tempo de reação. Ao aumentar o tempo verifica-se uma ligeira diminuição da concentração de azoto e do monóxido de carbono e um aumento da concentração do metano e do dióxido de carbono, mas diferenças pouco significativas. Como se pode verificar na Figura 3.10.

### 3.4.4. Efeito da atmosfera de reação



**Figura 3.11 - Efeito da atmosfera de reação na composição dos produtos gasosos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto**

Quando se analisa a composição dos produtos gasosos relativamente ao efeito da atmosfera de reação, verifica-se de facto o efeito que esta condição tem na composição.

Continua-se a verificar uma concentração reduzida de hidrogénio e oxigénio, passando a destacar-se a concentração de azoto nos ensaios com atmosfera de reação de azoto. Quando comparados os ensaios a vácuo com os ensaios com azoto, como seria de esperar verifica-se um aumento deste composto. Quanto à concentração do monóxido de carbono e do dióxido de carbono verifica-se uma concentração mais elevada destes compostos nos ensaios a vácuo do que nos respetivos ensaios com atmosfera de azoto. O que indica que o azoto presente na atmosfera de reação diminui o cracking secundário, ou seja as reações de descarbonilação e descarboxilação. No caso do metano nos ensaios com óleo de palma usado verifica-se uma maior produção nos ensaios a vácuo do que nos ensaios com atmosfera de azoto, nos ensaios com óleo de girassol usado as diferenças são pouco significativas.

### 3.5. Caracterização dos bio-óleos

Como referido anteriormente, os produtos líquidos obtidos por pirólise formam um bio-óleo. Estes bio-óleos sob o ponto de vistas das características organoléticas caracterizam-se por serem um líquido de tom castanho-escuro e cheiro intenso a combustível.

- Densidade

No fim de cada ensaio determinou-se a densidade de cada bio-óleo, e verificou-se uma grande semelhança entre os valores obtidos e com a densidade das matérias-primas, não sendo possível estabelecer uma relação entre os parâmetros experimentais e a densidade do bio-óleo, com a exceção da atmosfera de reação. Decidiu-se assim calcular a média das densidades obtidas para os ensaios realizados a vácuo e para os ensaios realizados com atmosfera de azoto. Nos ensaios a vácuo obteve-se uma densidade média de  $0,814 \text{ g/ml} \pm 0,009 \text{ g/ml}$  e nos ensaios com atmosfera de azoto obteve-se uma densidade média e  $0,756 \text{ g/ml} \pm 0,034 \text{ g/ml}$ . Verificou-se assim nos ensaios com atmosfera de azoto uma densidade do bio-óleo inferior à densidade dos ensaios a vácuo.

- Análise elementar e poder calorífico

Para além da densidade, também foi feita a análise elementar de cada bio-óleo obtido. A análise elementar forneceu informações em percentagem de peso seco, dos valores presentes na amostra de carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e oxigénio (O). E com estes dados, foi então possível determinar o poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos (Tabela 3.8), segundo o método descrito no ponto (2.5).

**Tabela 3.8 – Concentração em peso seco dos elementos presentes nos bio-óleos e o poder calorífico superior (PCS).**

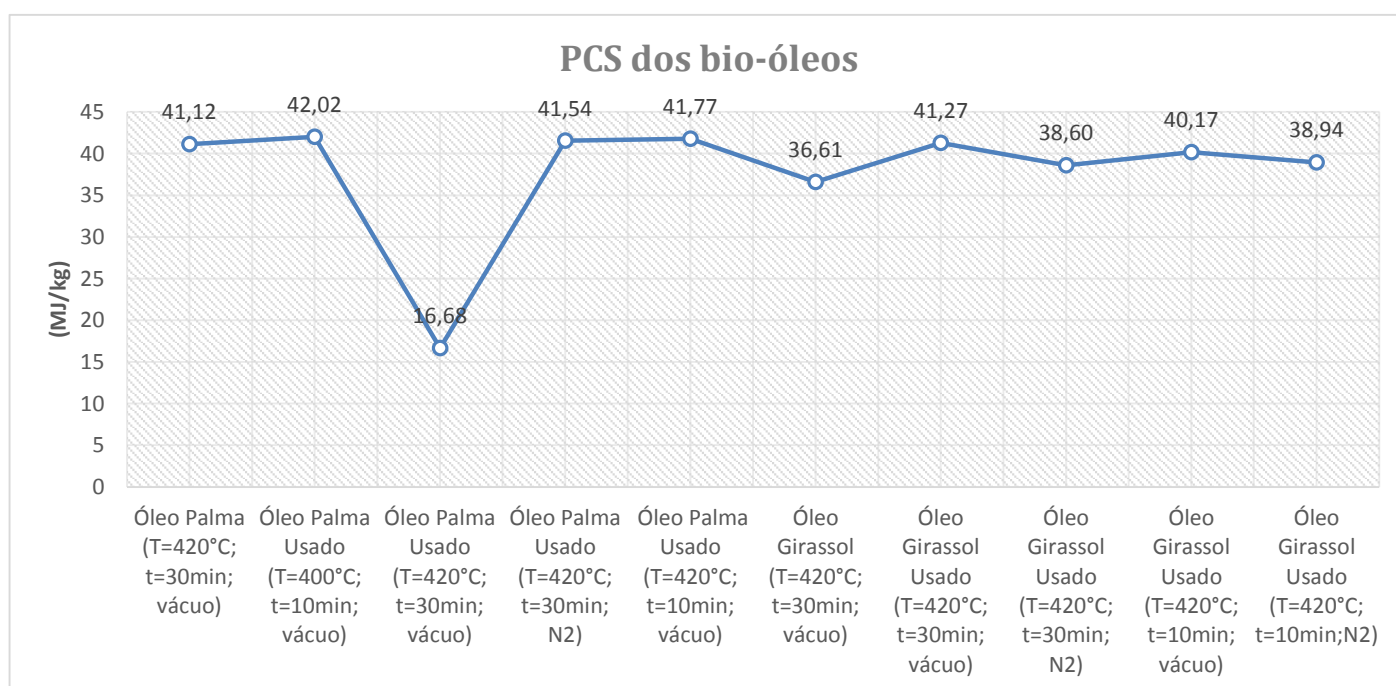
Ensaio	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	PCS (MJ/kg)
<b>Óleo Palma Bruto</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,00	80,46	11,78	0,00	7,76	41,12
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=400°C; t=10min; vácuo)	0,09	80,82	12,34	0,00	6,75	42,02
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,12	41,93	6,56	0,00	51,39	16,68
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=420°C; t=30min; N <sub>2</sub> )	0,00	81,02	11,91	0,00	7,07	41,54
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=420°C; t=10min; vácuo)	0,00	78,83	12,88	0,00	8,29	41,77
<b>Óleo Girassol Bruto</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,00	76,43	9,70	0,00	13,87	36,61
<b>Óleo Girassol Usado</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,00	82,49	11,16	0,00	6,35	41,27
<b>Óleo Girassol Usado</b> (T=420°C; t=30min; N <sub>2</sub> )	0,00	78,97	10,34	0,00	10,69	38,60
<b>Óleo Girassol Usado</b> (T=420°C; t=10min; vácuo)	0,05	80,78	10,91	0,00	8,26	40,17
<b>Óleo Girassol Usado</b> (T=420°C; t=10min; N <sub>2</sub> )	0,00	79,18	10,53	0,00	10,29	38,94

Após uma análise dos dados obtidos, observou-se uma semelhança entre os dados. Verificou-se que nenhum dos bio-óleos continha enxofre (S), resultado já esperado uma vez que pela análise elementar das matérias-primas se tinha verificado que estas também não continham enxofre na sua composição. A maior parte dos bio-óleos também não continham azoto (N), apenas 3 continham mas em percentagens reduzidas, variando entre os 0 e 0,12 %, e ao contrário do que se poderia pensar, estes bio-óleos correspondem a ensaios realizados a vácuo, ou seja não havia um excesso de azoto como acontecia nos ensaios com atmosfera de azoto. E além disso, foram ensaios realizados com óleo de girassol ou óleo de palma usados, e pela análise elementar destes óleos sabe-se também que estes não possuem azoto. Assim sendo, o azoto existente nos bio-óleos teve origem em algum ar que, mesmo após o vácuo, tenha ficado retido no reator ou que se tenha dissolvido na matéria-prima antes do ensaio.

Observou-se ainda nos ensaios com atmosfera de azoto, principalmente com óleo de girassol usado, um ligeiro aumento da percentagem de oxigénio na composição dos bio-óleos.

Quanto aos restantes elementos presentes nas amostras, confirmou-se então o predomínio das percentagens de carbono (C) que variou entre 41,93 e 82,40%, hidrogénio (H) entre 6,56 e 12,88% e o oxigénio (O) entre 6,35 e 51,39%.

Verificou-se assim que a composição dos bio-óleos é semelhante em todos os ensaios experimentais, predominando a percentagem de carbono (C), a seguir a percentagem de hidrogénio (H) e oxigénio (O) e por fim numa percentagem reduzida ou nula, azoto (N).



**Figura 3.12 - Comparação do poder calorífico superior dos vários bio-óleos obtidos**

Quanto ao poder calorífico superior não se verificou uma grande diferença entre os vários bio-óleos, com a exceção de um (Óleo Palma Usado (T=420°C; t=30 min; vácuo)), como se pode observar na Figura

3.12. Com a exceção do bio-óleo indicado, os vários bio-óleos têm em média um PCS de 40,03 (MJ/kg)  $\pm$  1,85 (MJ/kg). Um dos motivos apontados para o reduzido PCS do bio-óleo de Óleo Palma Usado ( $T=420^{\circ}\text{C}$ ;  $t=30$  min; vácuo) é elevada percentagem de oxigénio e a reduzida percentagem de carbono na composição deste bio-óleo, quando comparado com os restantes bio-óleos. Uma das explicações é que durante o ensaio possa ter ocorrido alguma fuga não garantindo deste modo o vácuo, alterando as condições de ensaio e comprometendo assim a qualidade dos produtos.

No entanto, quando se avalia a média do poder calorífico do bio-óleo obtido a partir de óleo de palma usado e óleo de girassol usado, obtém-se para o bio-óleo de óleo de palma usado um PCS de 35,50 (MJ/kg)  $\pm$  12,55 (MJ/kg) e para o bio-óleo de óleo de girassol usado um PCS de 39,74 (MJ/kg)  $\pm$  1,22 (MJ/kg). No bio-óleo do óleo de palma usado verifica-se um grande desvio padrão devido, tal como referido anteriormente ao bio-óleo obtido no ensaio (Óleo Palma Usado ( $T=420^{\circ}\text{C}$ ;  $t=30$  min; vácuo)), mas fazendo a média sem este bio-óleo, já se obtém um PCS para o bio-óleo de óleo de palma usado de 41,78 (MJ/kg)  $\pm$  0,24 (MJ/kg).

Quando se compara estes valores médios com o PCS das matérias-primas, verifica-se no caso do óleo de girassol usado, uma diminuição do PCS e no óleo de palma usado um aumento. Ou seja a matéria-prima do óleo de girassol usado apresentou um PCS de 40,47 (MJ/kg), enquanto o óleo de palma usado apresentou um PCS de 40,33 (MJ/kg).

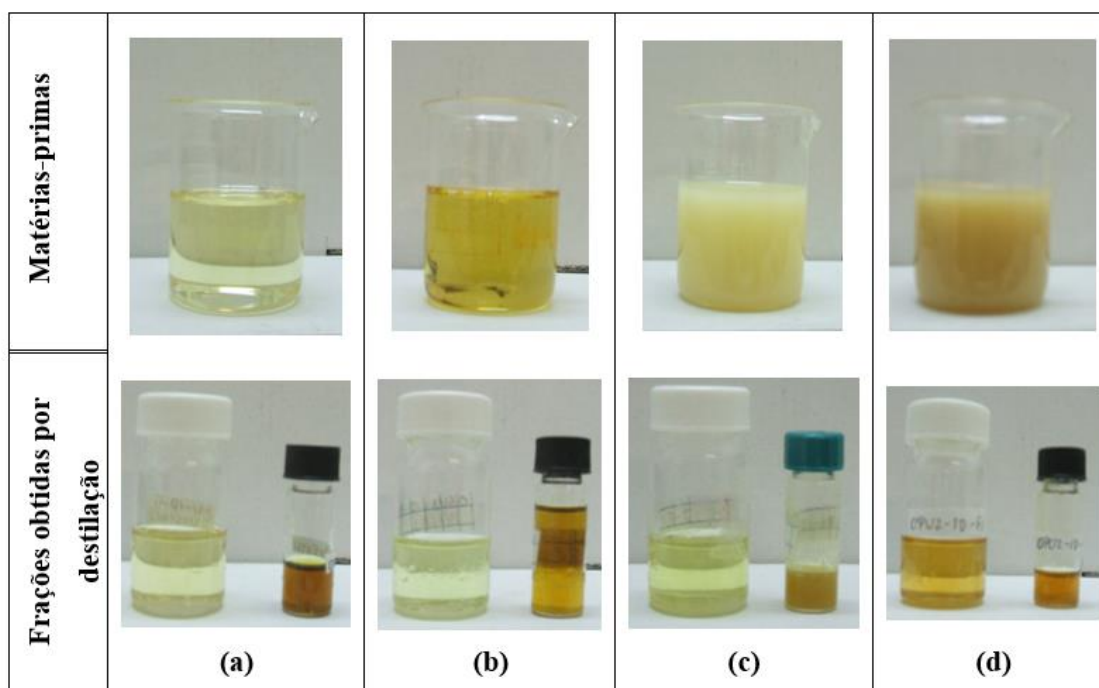
### **3.6. Rendimento da destilação dos produtos líquidos**

Os produtos líquidos foram sujeitos a um processo de destilação fracionada de modo a obter duas frações de líquido destiláveis e uma fração de líquido residual, segundo o método descrito no ponto (2.5.1).

Com a destilação pretende-se assim isolar a parte do bio-óleo que foi termicamente decomposta apresentando pontos de ebulição inferiores a  $300^{\circ}\text{C}$ , obtendo-se deste modo componentes com pesos moleculares diferentes e moléculas com diferentes configurações e, como tal pontos de ebulição diferentes. Deste modo obteve-se então uma fração mais volátil (1ª Fração) destilada à pressão atmosférica e a temperaturas entre os  $25-150^{\circ}\text{C}$ . Uma fração menos volátil (2ª Fração) composta por produtos de maior peso molecular, destilada a temperaturas entre os  $130-190^{\circ}\text{C}$  a uma pressão reduzida, com o objetivo de baixar o ponto de ebulição dos componentes da mistura, de forma a poder-se operar a coluna a temperaturas mais baixas e deste modo facilitar a separação desta 2ª Fração. Obteve-se ainda uma fração de líquido residual (Fração não destilável) com pontos de ebulição superiores ao valor máximo de temperatura de destilação. Esta última fração corresponde a óleo não convertido ou produtos de pirólise de elevado peso molecular que não são voláteis, e deste modo não foi alvo de posteriores análises quantitativas e qualitativas, realizadas para as outras frações.

As temperaturas de destilação foram escolhidas com base nos pontos de ebulição da gasolina (70-120°C) e do diesel (170-270°C), de forma a poder-se comparar os produtos destilados obtidos com estes combustíveis, visto um dos objetivos deste trabalho ser a produção de biocombustíveis. Assim a 1ª Fração poder-se-á comparar à gasolina, enquanto a 2ª Fração ao diesel. (Referências das temperaturas dos pontos de ebulição: PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS).

Na Figura 3.13 pode-se observar um exemplo de cada um dos óleos utilizados inicialmente como matéria-prima e as respetivas frações mais volátil e menos volátil, obtidas após destilação fracionada do produto líquido obtido num dos ensaios de pirólise.



**Figura 3.13 – Matérias-primas selecionadas e respetivos exemplos das frações obtidas por destilação.**

(Legenda: Frações obtidas por destilação - à esquerda fração mais volátil, à direita fração menos volátil. (a) Óleo de girassol bruto; (b) óleo de girassol usado; (c) óleo de palma bruto; (d) óleo de palma usado. Imagem obtida à temperatura ambiente.)

Em seguida é feita uma análise dos rendimentos de cada uma das frações destiladas, em relação ao rendimento dos produtos líquidos obtidos em cada ensaio, no estudo dos vários parâmetros experimentais investigados neste trabalho. Para se fazer esta análise, o rendimento de cada uma destas frações é calculado segundo as seguintes equações:

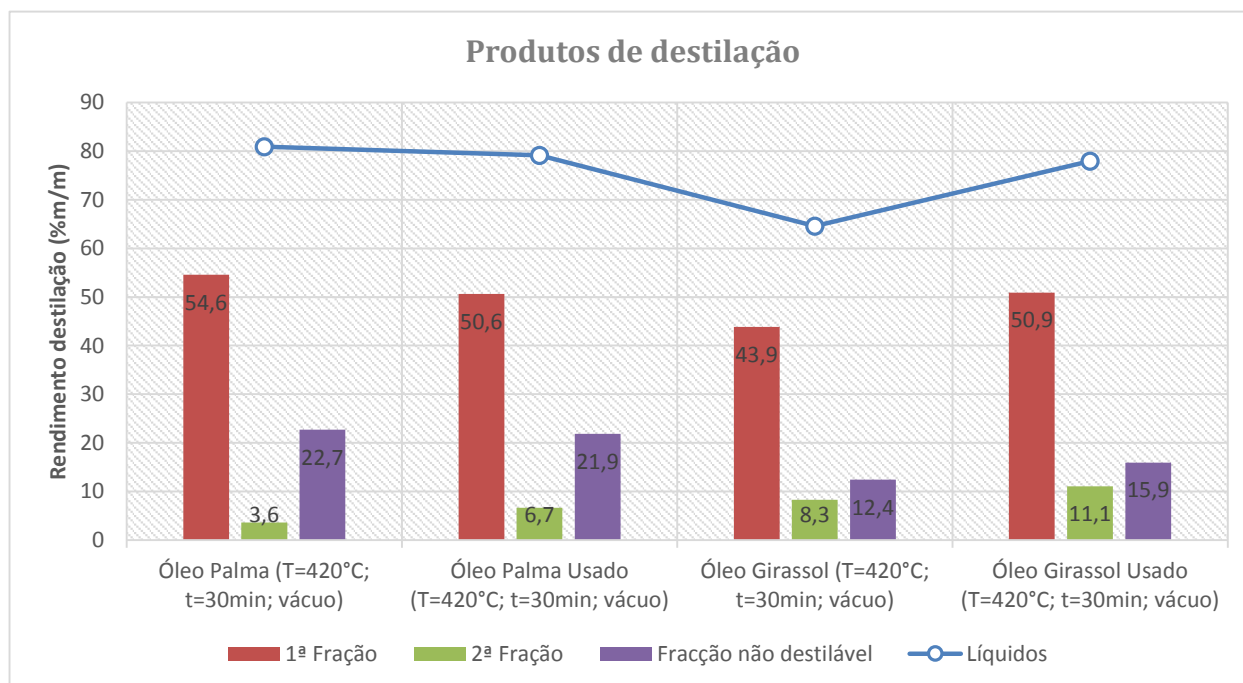
$$1^{\text{a}}\text{Fração (\% m/m)} = \frac{\eta_{1^{\text{a}} \text{ fração}}}{100} \times \eta_{\text{líquidos}} \quad (3.5)$$

$$2^{\text{a}} \text{Fração (\% m/m)} = \frac{\eta_{2^{\text{a}} \text{ fração}}}{100} \times \eta_{\text{líquidos}} \quad (3.6)$$

$$\text{Fração não destilável (\% m/m)} = \frac{\eta_{\text{fração não destilável}}}{100} \times \eta_{\text{líquidos}} \quad (3.7)$$

Os rendimentos da 1ª fração, 2ª fração e fração não destilável, foram calculados segundo o ponto 2.5.1, equações (2.13), (2.14) e (2.15), respetivamente.

### 3.6.1. Comparação entre as matérias-primas



**Figura 3.14 - Comparação dos rendimentos da destilação dos produtos líquidos de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo**

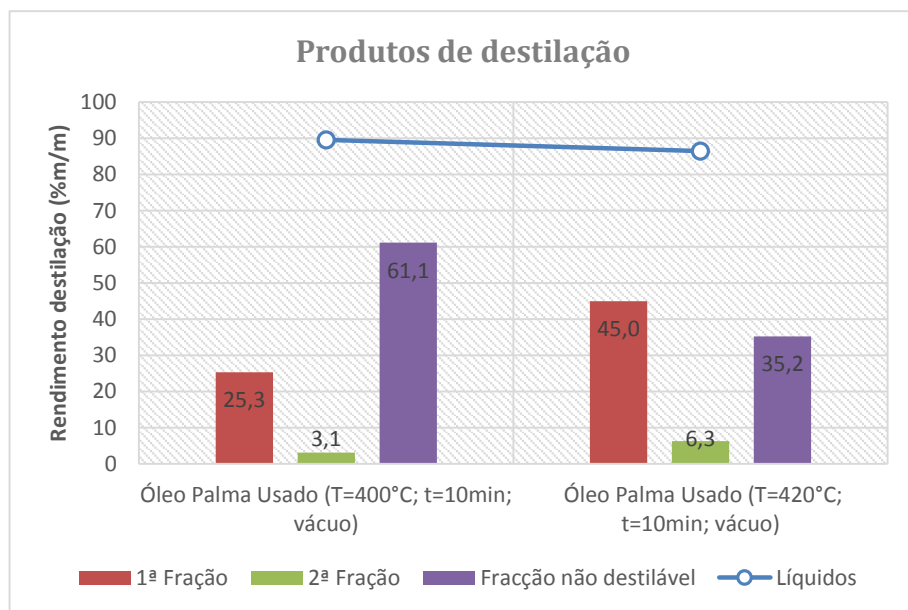
Como se pode observar na Figura 3.14, nos ensaios de pirólise com óleos brutos ou os respetivos óleos usados, nas mesmas condições de ensaio, constata-se uma percentagem elevada de produtos líquidos destilados, quando comparada com a fração não destilável, o que indica que uma elevada quantidade do óleo original foi decomposta. Verifica-se ainda um predomínio da 1ª Fração, face às outras frações destiladas, o que indica uma formação de produto de menor peso molecular e portanto com menor ponto de ebulição.



O óleo de palma bruto e usado, formam em maior percentagem 1ª Fração e Fração não destilável, quanto comparadas com os óleos de girassol. Verifica-se de facto que estas duas frações são conseguidas à custa de uma diminuição da 2ª Fração, pois apesar do rendimento de produtos líquidos dos óleos de girassol serem menores aos dos óleos de palma, os óleos de girassol têm maior percentagem de 2ª Fração do que os óleos de palma, fazendo com haja uma diminuição da 1ª Fração e a Fração não destilável nos óleos de girassol.

Isto indica que o óleo de palma bruto e usado, forma sobretudo produtos mais voláteis de menor peso molecular (1ª Fração) e produtos de elevado peso molecular não voláteis (Fração não destilável), enquanto o óleo de girassol bruto e usado forma mais produtos de volatilidade intermédia (2ª Fração), comparativamente aos óleos de palma. O facto do óleo de palma usado ao produzir em maior percentagem 1ª Fração poderá dever-se ao facto deste óleo apresentar um maior índice de acidez ou seja tem mais ácidos gordos livres e como estes componentes são mais reativos do que os triglicerídeos, produz em maior quantidade compostos mais voláteis.

### 3.6.2. Efeito da temperatura de reação



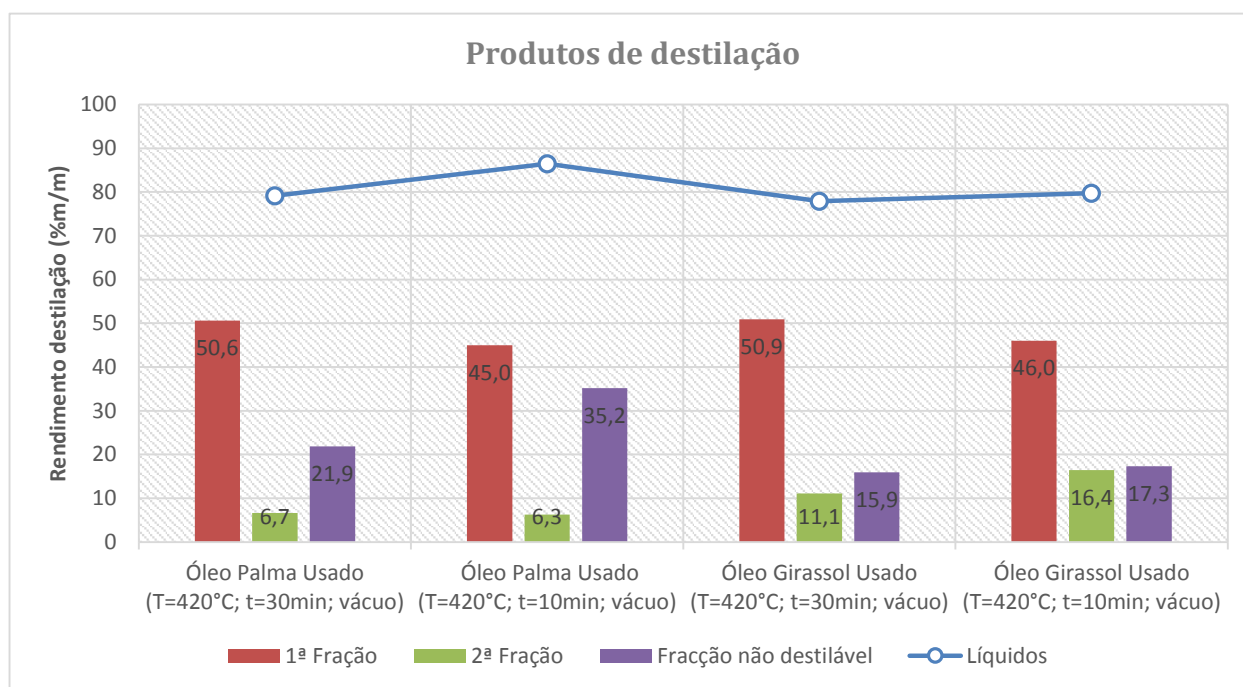
**Figura 3.15 - Efeito da temperatura de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo.**

Pela análise da Figura 3.15, verifica-se que a temperatura de reação de facto influenciou a variação da composição dos produtos destilados. Apesar de a 400°C se ter obtido o rendimento de produtos líquidos mais elevado de todos os ensaios, obteve-se também o rendimento mais elevado de Fração não destilável e o menor rendimento da 1ª Fração, o que indica uma reduzida conversão do óleo original. De facto ao

aumentar a temperatura para 420°C diminui o rendimento da Fração não destilável e aumentou o rendimento da 1ª Fração e 2ª Fração, predominando a fração mais volátil (1ª Fração). O que indica que ao aumentar a temperatura de reação à uma maior quebra das moléculas de maior massa molecular da Fração não destilável e uma maior conversão do óleo original, dando origem a moléculas de menores massas moleculares com pontos de ebulição na gama de temperaturas da 1ª e 2ª Fração.

### 3.6.3. Efeito do tempo de reação

- Com atmosfera de vácuo

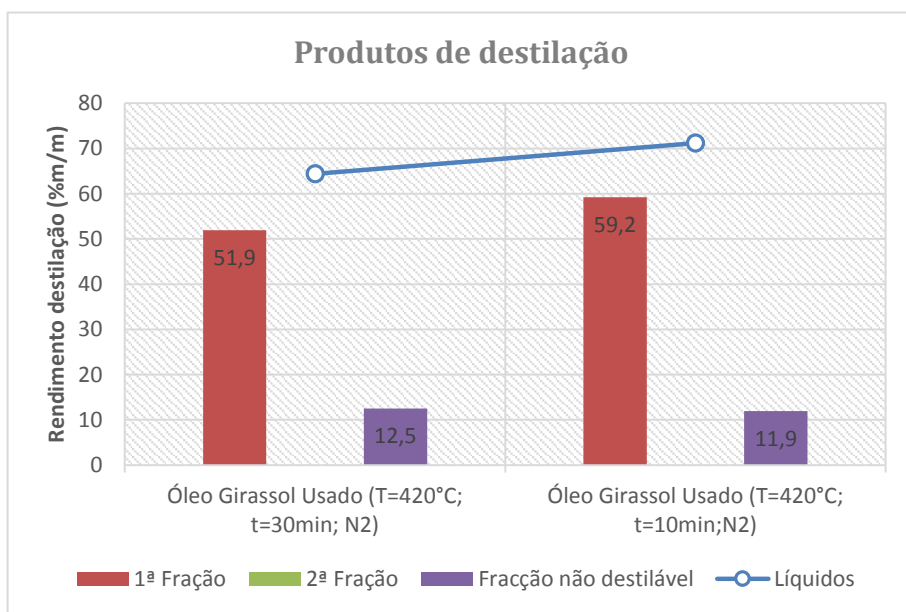


**Figura 3.16 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

Nos ensaios realizados com a mesma atmosfera a vácuo mas com diferentes tempos de reação, de facto verifica-se que este parâmetro teve influência no rendimento dos produtos líquidos e na composição dos respetivos produtos destilados. Ao passar de um tempo de reação de 10 para 30 minutos verifica-se uma diminuição do rendimento dos produtos líquidos, no entanto há um aumento da 1ª Fração à custa sobretudo de uma diminuição da Fração não destilável. O que indica que com um aumento de tempo de reação há uma maior quebra das moléculas, originando assim moléculas com menor peso molecular e mais voláteis na 1ª Fração, ou seja à uma maior conversão do óleo original, diminuindo as de maior peso molecular presentes na Fração não destilável. Esta diferença é mais notória no óleo de palma usado, em que se passa de um rendimento da Fração não destilável de 35,5% a 10 minutos, para um rendimento de 21,9% a 30 minutos. Quanto à 2ª Fração verificou-se um ligeiro aumento, mas pouco significativo, ou seja o tempo de reação foi pouco significativo no rendimento da fração de volatilidade intermédia.

Quanto ao óleo de girassol usado verifica-se igualmente um aumento da 1ªFração e uma diminuição, mas pouco significativa da 2ªFração. Verifica-se ao contrário do que acontece com o óleo de palma usado, uma diminuição da 2ªFração, ou seja neste caso o aumento do tempo de reação propicia a formação de moléculas de menor peso molecular e menor ponto de ebulição, diminuindo as de maior peso molecular e ponto de ebulição da Fração não destilável. De facto, no ensaio com óleo de girassol usado a 10 minutos, verificou-se o maior rendimento de produtos líquidos destiláveis sobretudo da 2ªFração, de todos os ensaios.

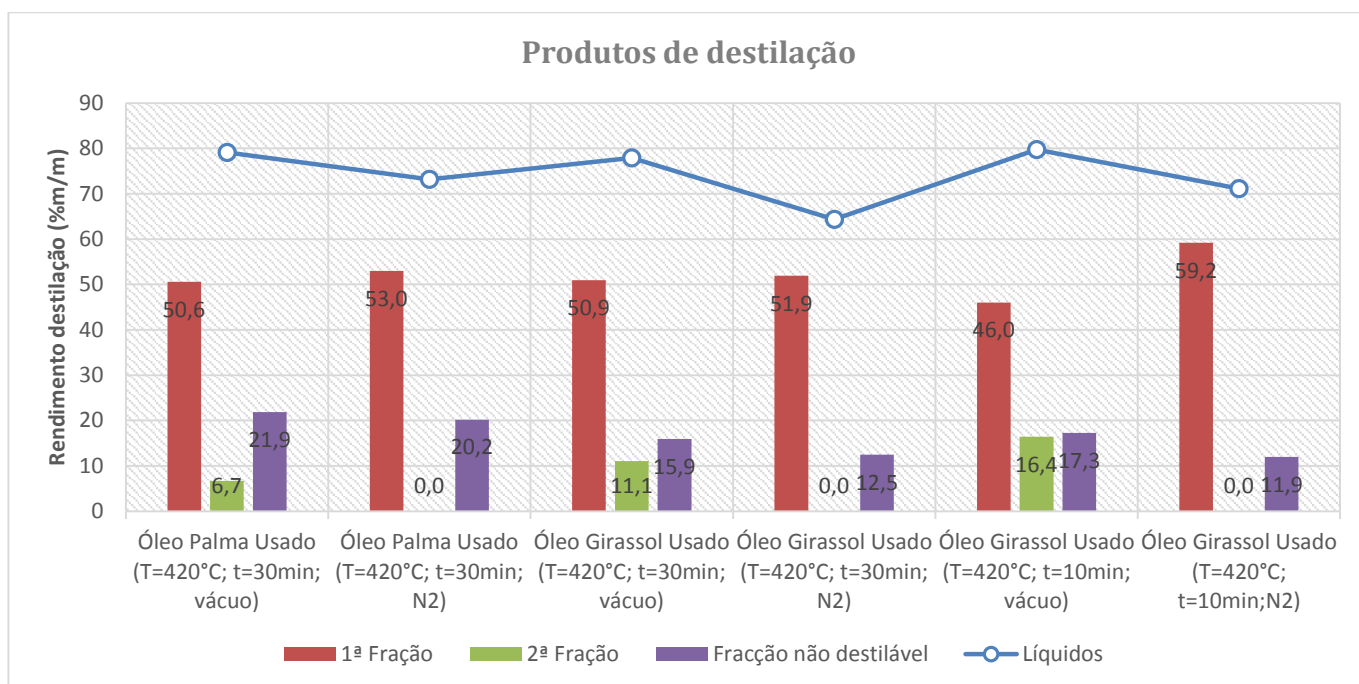
- Com atmosfera de azoto



**Figura 3.17 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto**

Nos ensaios realizados com uma atmosfera de azoto, tal como observado anteriormente com o aumento do tempo de reação verifica-se uma diminuição no rendimento dos produtos líquidos. Verifica-se também uma diminuição da 1ªFração com um ligeiro aumento na Fração não destilável, ou seja há uma menor quebra das molécula de maior peso molecular. A grande diferença com os ensaios anteriores é que na destilação do bio-óleo obtido nos ensaios com atmosfera de azoto, não se verificou formação da 2ªFração.

### 3.6.4. Efeito da atmosfera de reação



**Figura 3.18 - Efeito da atmosfera de reação nos rendimentos da destilação dos produtos líquidos. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto**

Como se pode verificar na Figura 3.18, a atmosfera de reação teve um efeito significativo nos produtos de destilação. Verifica-se que tanto nos ensaios com óleo de palma usado, como nos ensaios com óleo de girassol usado com uma atmosfera de azoto, não se formou 2ª Fração e houve um aumento do rendimento da 1ª Fração à custa de uma diminuição do rendimento da Fração não destilável e da supressão da 2ª Fração. Isto indica, que as moléculas de azoto reagiram com as moléculas do óleo levando a que se formassem sobretudo compostos de baixo peso molecular e mais voláteis, suprimindo os de volatilidade intermédia e diminuindo os de maior peso molecular.

## 3.7. Composição dos produtos líquidos destiláveis

### 3.7.1. Destilação simulada dos produtos líquidos por GC-FID

Depois de destilados os produtos líquidos, foi feita a análise da composição de cada uma das frações destiláveis por GC-FID, tal como descrito no ponto 2.5.2. Esta técnica permitiu determinar o perfil de número de carbonos de cada amostra injetada e consequentemente o perfil de pontos de ebulição, permitindo desta forma avaliar a formação de cada composto pela conversão das moléculas iniciais da matéria-prima.

Assim, para se efetuar esta análise foi injetado e analisado um padrão de n-hidrocarbonetos lineares, com uma série de números de carbonos no mesmo programa de cada uma das frações. Através dos pontos de ebulição de cada carbono, foram então definidos intervalos de tempo dentro dos quais se considerou presentes os compostos com o mesmo número de carbonos ou com comportamento intermédio, Tabela 3.9.

**Tabela 3.9 – Número de carbonos, respectivos pontos de ebulição e tempos de retenção considerados na análise por GC-FID para cada uma das frações destiladas.**

Número de carbonos	Pontos de ebulição (°C)*	Tempos de retenção (minutos)	
		1ª Fração	2ª Fração
C7 (heptano)	98,42	5,79	
C8 (octano)	125,52	10,04	3,87
C9 (nonano)	151	14,25	5,39
C10 (decano)	174,1	18,05	6,98
C11 (undecano)	196	21,58	9,04
C12 (dodecano)	216,2	24,87	11,78
C13 (tridecano)	234	27,94	15,19
C14 (tetradecano)	253	30,83	19,06
C15 (pentadecano)	269	33,54	23,15
C16 (hexadecano)	287		27,27
C17 (heptadecano)	302		31,40
C18 (octadecano)	317		39,00

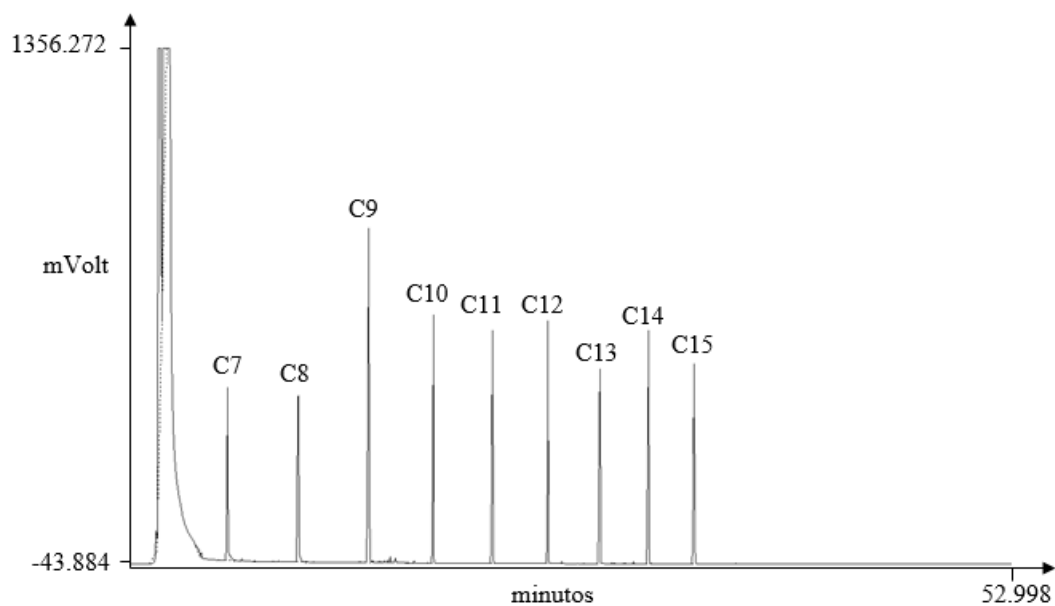
\*(Fonte: Chemistry Reference)

A escolha da série de n-hidrocarbonetos injetada em cada um dos programas teve como base a composição em hidrocarbonetos da gasolina e do diesel. A gasolina possui hidrocarbonetos do C4 a C12, enquanto o diesel possui hidrocarbonetos do C14 a C18. Visto a 1ª Fração ter sido destilada na gama de temperaturas da gasolina a composição desta fração será então comparada com a da gasolina, enquanto a 2ª Fração será comparada com o diesel. (Referências da composição em hidrocarbonetos da gasolina e do diesel: PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS).

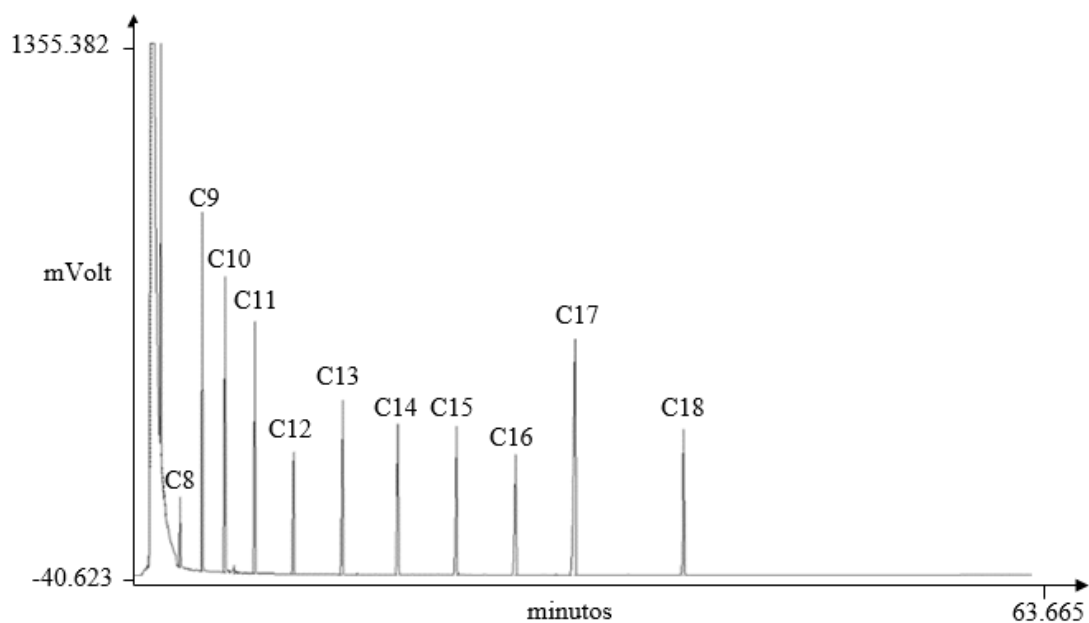
Apesar da composição da gasolina começar a partir do C4, não foi possível injetar esse padrão, uma vez que os compostos abaixo do C6 são muito voláteis e saem antes do pico de solvente.

No programa para a 2ª Fração injetou-se um padrão do C7 a C18, no entanto após a análise do cromatograma verificou-se que o pico do C7 encontrava-se na fase inicial do cromatograma juntamente com o pico inicial do solvente. E como para a análise cromatográfica esse tempo inicial é removido, para análise da 2ª Fração passou-se então a contabilizar os carbonos do C8 a C18.

Em seguida estão representados dois exemplos de cromatogramas padrão de GC-FID utilizados para a análise de cada uma das frações, onde se identificam os picos correspondentes à gama de carbonos para a fração mais volátil (1ª Fração) (Figura 3.19) e para a fração menos volátil (2ª Fração) (Figura 3.20).

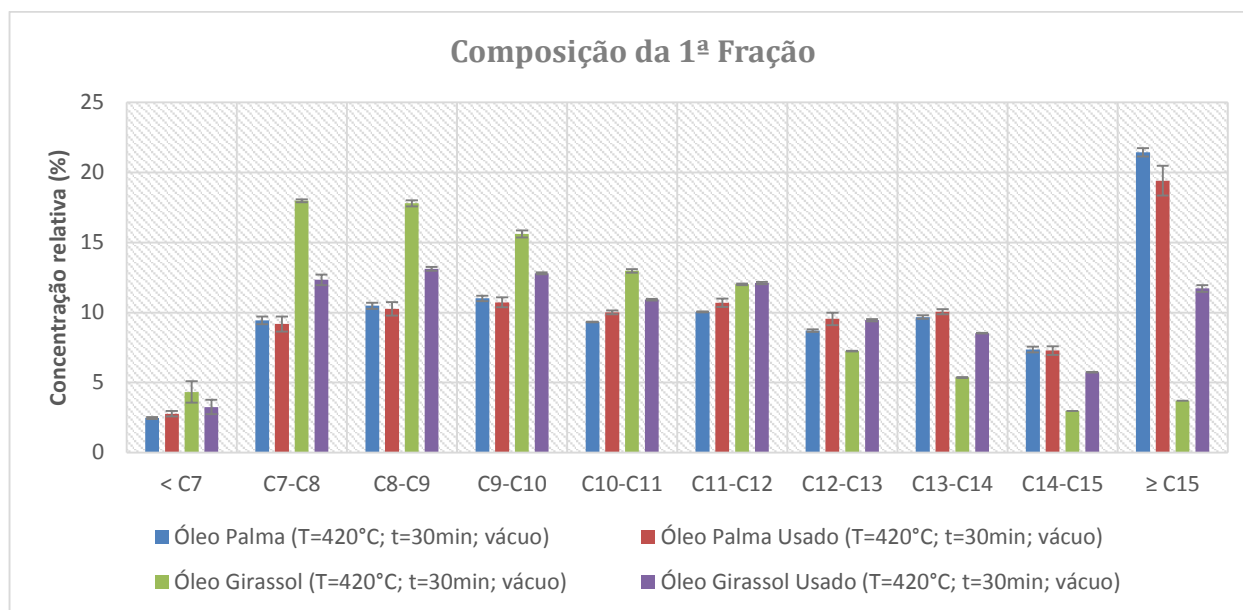


**Figura 3.19 – Cromatograma de GC-FID correspondente ao padrão de carbonos, analisado nas condições usadas para a fração mais volátil (1ª Fração).**



**Figura 3.20 - Cromatograma de GC-FID correspondente ao padrão de carbonos, analisado nas condições usadas para a fração menos volátil (2ª Fração)**

### 3.7.1.1. Comparação entre as matérias-primas



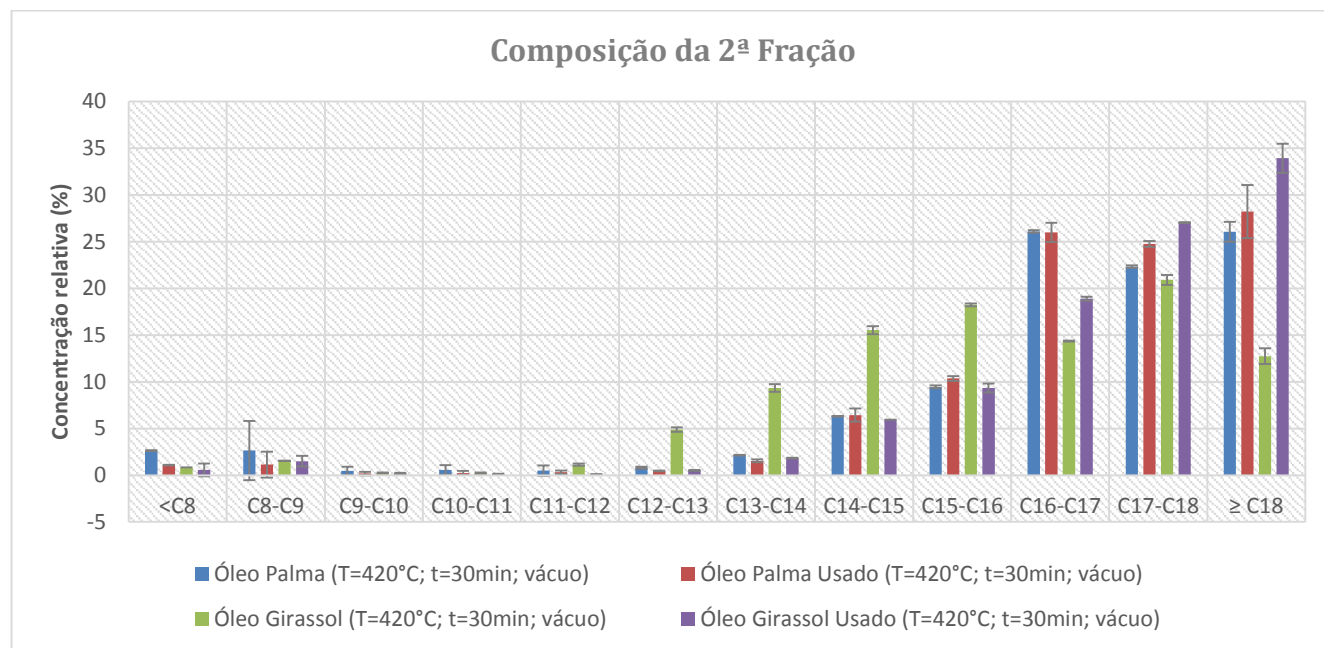
**Figura 3.21 - Comparação da composição da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

Como se pode observar na Figura 3.21, nos ensaios de pirólise com óleos brutos ou os respectivos óleos usados, nas mesmas condições de ensaio, a composição da 1ª Fração do óleo de girassol bruto e usado, apresenta uma maior concentração ( $> 10\%$ ) em componentes com um número de carbono entre C7 e C12, verificando-se uma superioridade da concentração no óleo de girassol bruto. Composição muito semelhante à da gasolina, apesar da baixa concentração de compostos  $< C7$ . A partir do C12 a concentração diminui para valores inferiores a 10%, invertendo-se a superioridade e passando o óleo de girassol usado a ter uma maior concentração relativamente ao óleo de girassol bruto. Isto indica que o óleo de girassol bruto tem tendência a formar compostos mais voláteis, diminuindo a concentração com o aumento do número de carbonos, enquanto o óleo usado tem uma distribuição mais uniforme. O que vem a demonstrar que este óleo, sendo um óleo constituído sobretudo por ácidos gordos insaturados, sofre mais os efeitos da degradação térmica durante o processo de fritura. No final verifica-se novamente um aumento no óleo de girassol usado, nos componentes correspondentes  $\geq C15$ . Isto poderá dever-se ao facto da destilação ter sido realizada em contínuo e nesta fração ter já apanhado alguns componentes correspondentes à 2ª Fração.

Quanto ao óleo de palma bruto e usado verifica-se uma superioridade dos componentes com número de carbonos entre C7 e C14, ou seja apanha toda a gama correspondente à gasolina até ao início da gama do diesel, no entanto em concentrações inferiores à do óleo de girassol bruto e usado. No óleo de palma não se verifica tanto a diferença de concentrações entre o óleo bruto e o usado, como a verificada nos óleos de girassol. O que vem a demonstrar que o óleo de palma ao contrário do óleo de girassol, é constituído sobretudo por ácidos gordos saturados e não sofre tanto com a degradação térmica do processo de fritura,

devido à maior estabilidade das ligações simples. No final ( $\geq C15$ ) verifica-se novamente um aumento de concentrações, devido provavelmente tal como no caso anterior, ao facto de na destilação desta fração ter já apanhado componentes correspondentes à 2ª Fração.

Apesar de se verificarem algumas diferenças entre o óleo bruto e o respetivo óleo usado, maiores no óleo de girassol no óleo de palma nem tanto, as diferenças não são muito significativas. Podendo-se afirmar que os produtos obtidos na pirólise com óleos vegetais usados possuem uma composição semelhante aos produtos obtidos na pirólise com óleos vegetais brutos.



**Figura 3.22 - Comparação da composição da 2ª fração dos produtos líquidos destiláveis de pirólise de óleos brutos e óleos usados. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

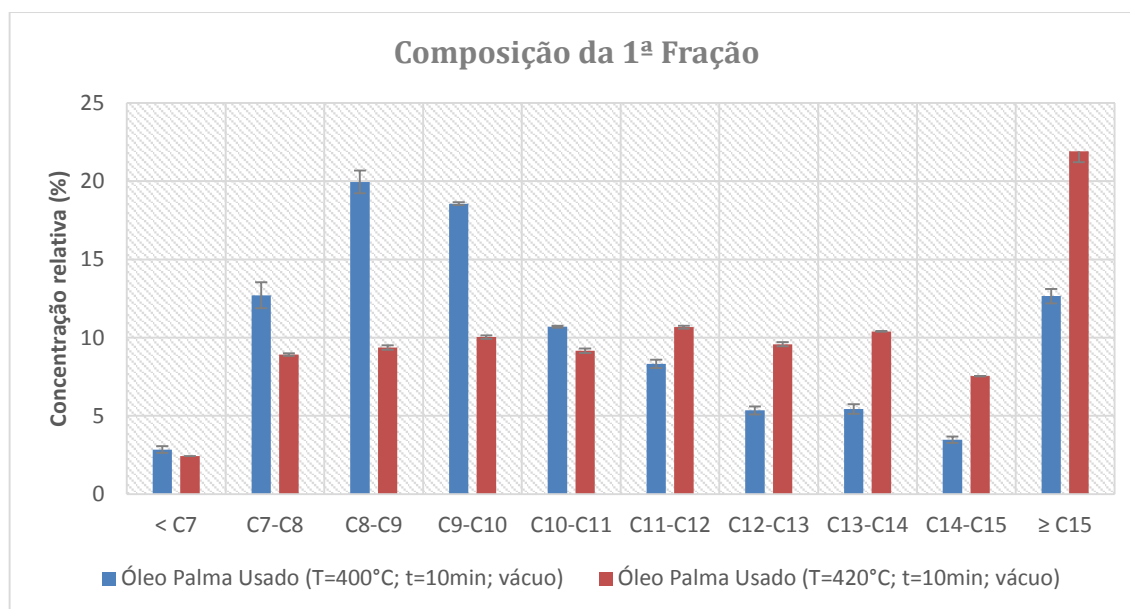
Quanto à composição da 2ª Fração, como se pode observar na Figura 3.22, verifica-se de facto o predomínio em concentrações  $> 5\%$ , dos compostos de menor volatilidade com um número de carbonos entre C14 e  $\geq C18$ , o que indica uma tendência para a formação de componentes com uma composição semelhante ao diesel.

Quanto ao óleo de palma bruto e usado verifica-se uma tendência do aumento da concentração dos componentes com o aumento do número de carbonos atingindo, um pico no intervalo de C16-C17. Este pico corresponde ao ácido gordo presente em maior concentração na composição do óleo original, o ácido palmítico. A concentração dos componentes a seguir ao pico baixa, voltando a aumentar novamente em seguida, ou seja nos componentes de menor volatilidade. Entre o óleo bruto e o usado não se verificam diferenças significativas nas concentrações dos componentes com o mesmo número de carbono, o que indica tal como anteriormente uma maior estabilidade térmica face ao processo de fritura.



Quanto ao óleo de girassol usado verifica-se também uma tendência do aumento da concentração dos componentes com o aumento do número de carbonos, o mesmo não se verifica no óleo bruto, neste verifica-se um aumento da concentração até a um pico em C15-C16 e depois novamente outro pico superior em C17-C18. Estes picos no óleo bruto correspondem aos componentes de maior concentração no óleo original, nomeadamente o pico de C17-C18 que corresponderá ao ácido oleico e linoleico. Entre o óleo bruto e o usado verificam-se diferenças significativas nas concentrações dos componentes com o mesmo número de carbono, o que indica tal como na 1ª Fração uma menor estabilidade térmica do óleo face ao processo de fritura. Mas neste caso torna-se benéfico, visto estarmos a comparar a 2ª Fração com o diesel, os resultados obtidos com o óleo de girassol usado assemelham-se mais do que os resultados obtidos com o óleo de girassol bruto.

#### 3.7.1.2. Efeito da temperatura de reação

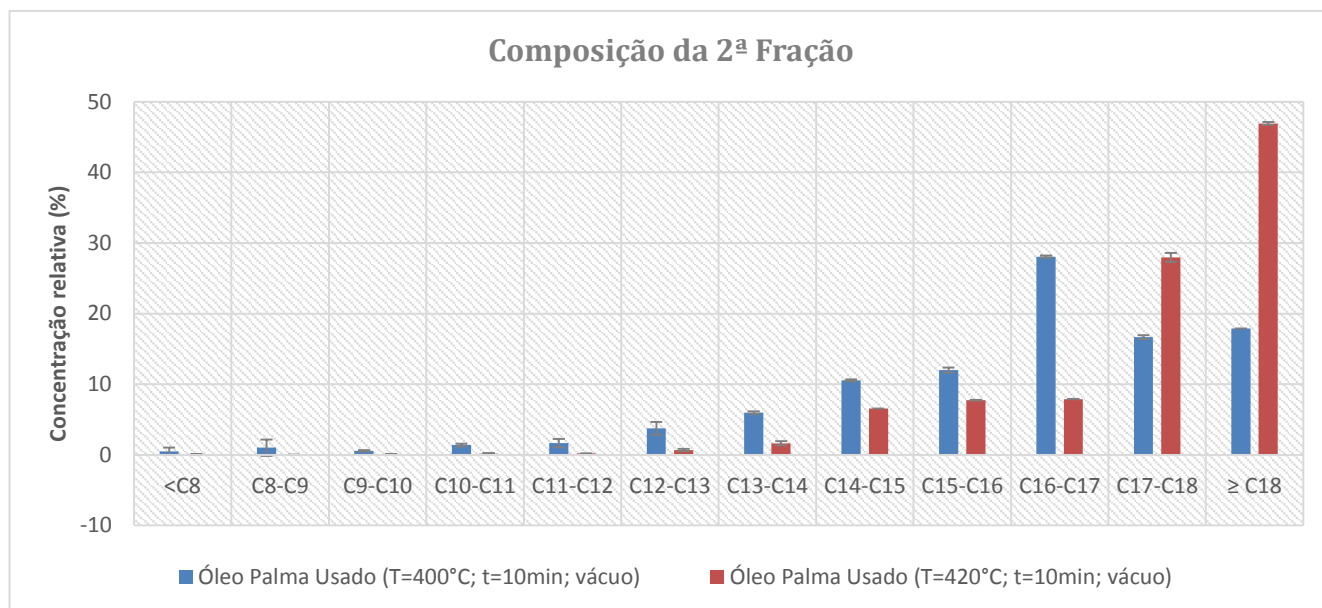


**Figura 3.23 - Efeito da temperatura de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo**

Pela análise da Figura 3.23, verifica-se que a temperatura de reação de facto influenciou a composição da 1ª Fração. Na pirólise com óleo de palma usado a 400°C, na composição da 1ª Fração verifica-se um predomínio dos componentes com número de carbono (> 10%) entre C7 e C10, diminuindo a partir deste e aumentando novamente no final (≥C15), devido provavelmente a um novo rearranjo dos produtos. Poder-se-á assim dizer, que apresenta uma maior concentração dos componentes mais voláteis.

Quando à pirólise com óleo de palma usado a 420°C verifica-se uma composição mais homogénea entre C7 e C14, aumentando também no final (≥C15), ou seja apanha toda a gama correspondente à gasolina até ao início do diesel, no entanto em concentrações inferiores à fração correspondente à pirólise a 400°C

até ao C10, sendo superior a partir deste. Poderá se dizer que a temperatura de reação teve o efeito de uniformizar a concentração dos componentes da 1ª Fração.

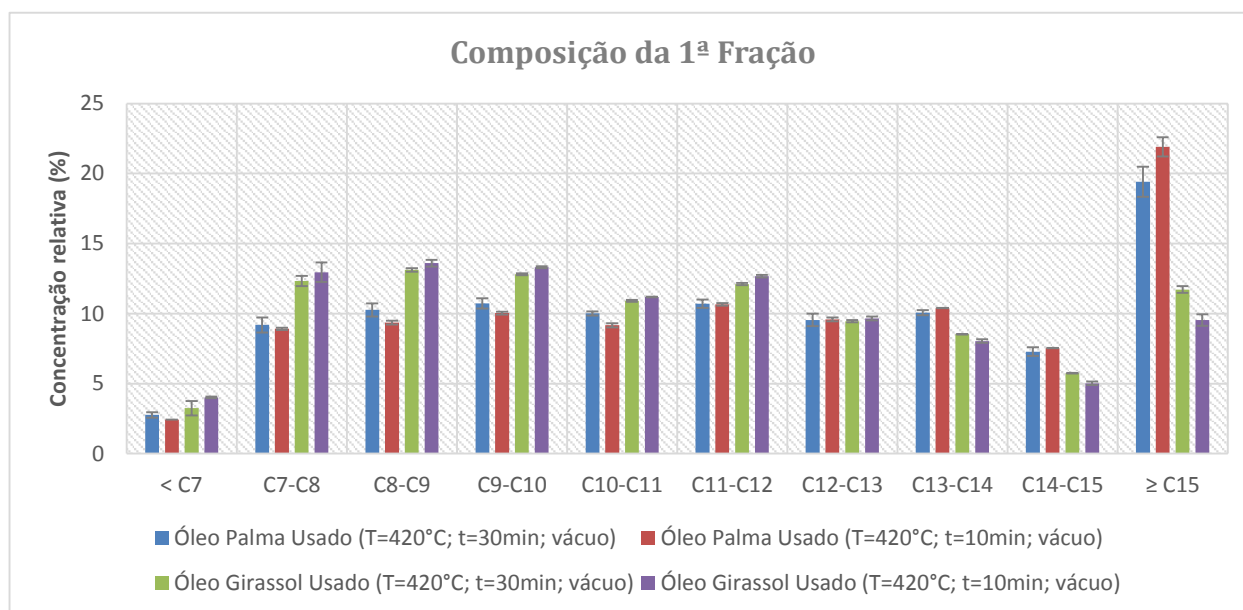


**Figura 3.24 - Efeito da temperatura de reação nos rendimentos da 2ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 400°C e 420°C; tempo - 10 minutos; atmosfera de vácuo.**

Quando à 2ª Fração, verifica-se novamente que a temperatura influenciou a composição, Figura 3.24. A 400°C verifica-se um aumento das concentrações até C16-C17, o que corresponde ao componente presente em maior quantidade no óleo original, o ácido palmítico, diminuindo a partir deste. Isto poderá indicar uma menor conversão do óleo original, uma vez que ao comparar com o óleo de palma usado a 420°C verifica-se uma baixa concentração (<10 %) dos componentes até C16-C17, a partir destes há um aumento, o que poderá então indicar uma maior conversão do óleo original. Uma vez que se verifica a diminuição do elemento presente em maior concentração no óleo original com o favorecimento de componentes com maior peso molecular.

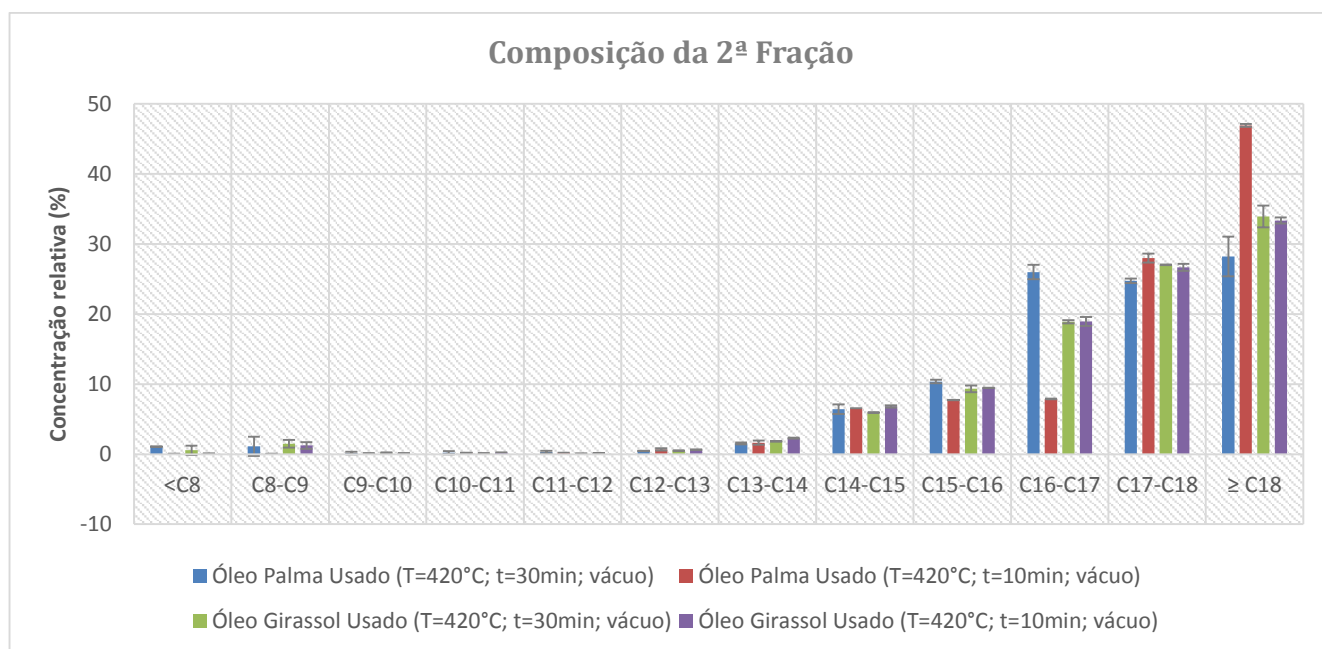
### 3.7.1.3. Efeito do tempo de reação

- Com atmosfera de vácuo



**Figura 3.25 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

Nos ensaios realizados com a mesma atmosfera a vácuo mas com diferentes tempos de reação, verifica-se que este parâmetro não teve influência na composição da 1ª Fração. Não se verificam diferenças significativas entre os ensaios com um tempo de reação de 10 minutos e 30 minutos, Figura 3.25.

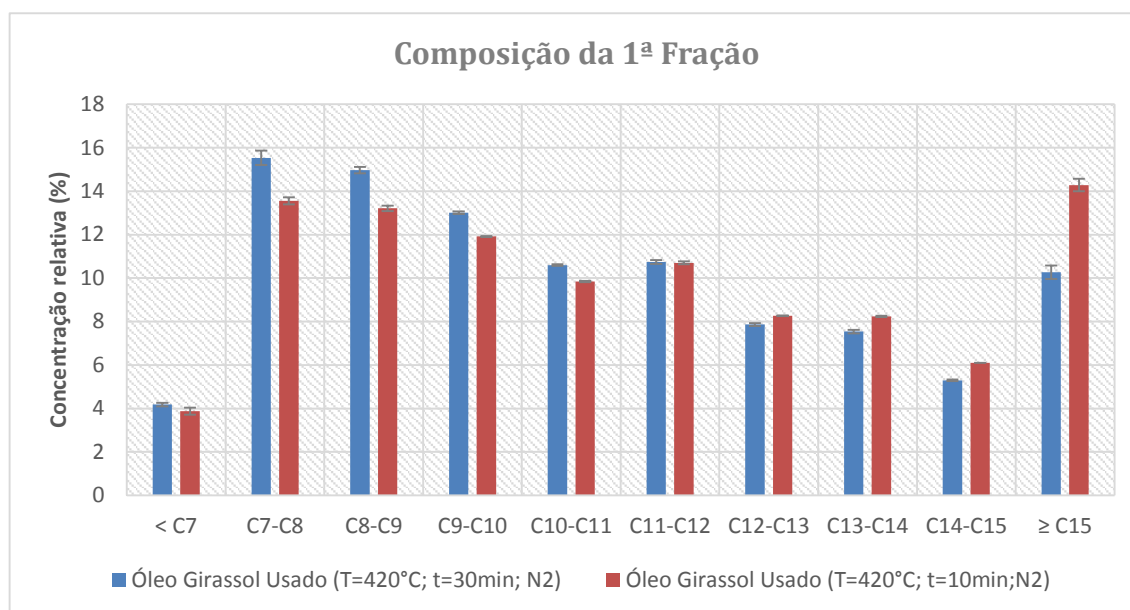


**Figura 3.26 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da 2ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo.**

Quanto à 2ª Fração como se pode observar na Figura 3.26, no caso do óleo de girassol usado, também não se verificam diferenças significativas entre os ensaios com um tempo de reação de 10 e 30 minutos.

No caso do óleo de palma usado já se verificam diferenças significativas, verifica-se que com um tempo de reação de 10 minutos há uma maior concentração de compostos mais pesados, nomeadamente  $\geq C18$  o que corresponde ao componente presente em maior quantidade no óleo original, o ácido palmítico. Isto poderá indicar uma baixa conversão do óleo original, estando assim presentes compostos que não foram completamente convertidos durante o processo de pirólise. Com o aumento do tempo de reação para 30 minutos verifica-se uma diminuição dos compostos mais pesados ( $\geq C18$ ), aumentando e uniformizando as concentrações entre C16 e C18. O que poderá indicar uma maior conversão do óleo original.

- Com atmosfera de azoto

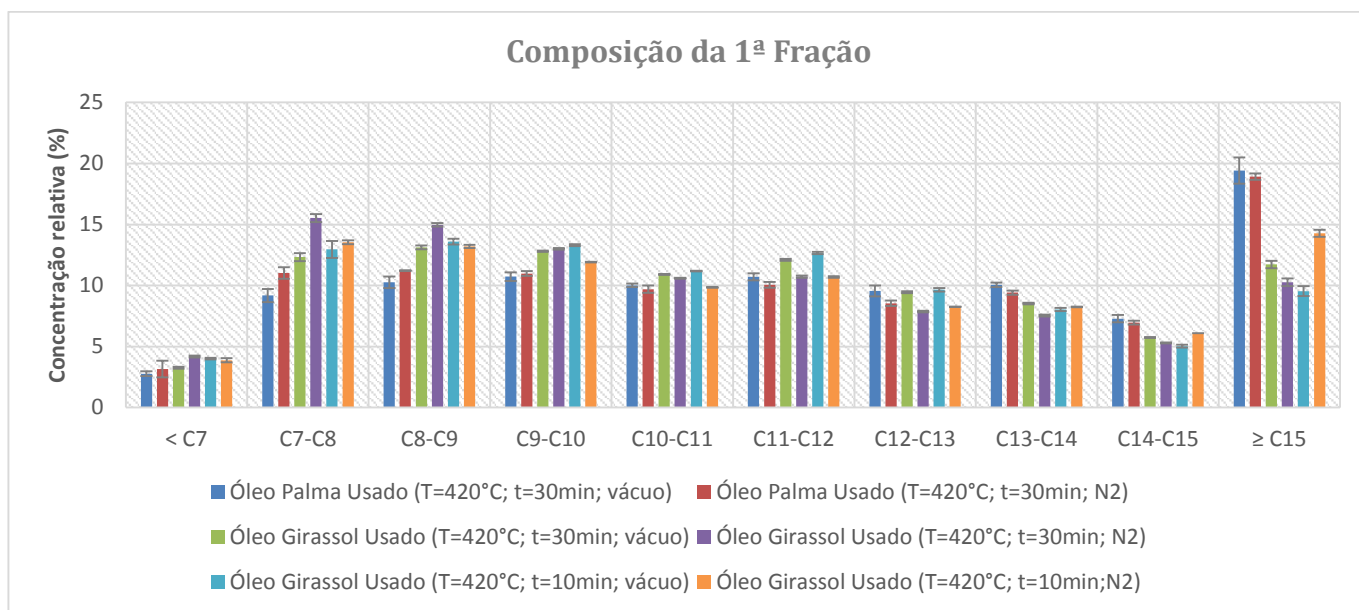


**Figura 3.27 - Efeito do tempo de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de azoto.**

Nos ensaios realizados com a mesma atmosfera de azoto mas com diferentes tempos de reação, verifica-se que este parâmetro teve influência na composição da 1ª Fração, Figura 3.27. Com o aumento do tempo de reação de 10 para 30 minutos, verifica-se um aumento na formação de compostos mais voláteis com um número de carbonos de C7 a C11, e uma diminuição nos compostos de C11 a  $\geq$ C15.

Assim poderá dizer que o aumento do tempo de reação na pirólise com atmosfera de azoto tem tendência a formar compostos mais voláteis, com composição semelhante à gasolina, diminuindo os menos voláteis.

#### 3.7.1.4. Efeito da atmosfera de reação



**Figura 3.28 - Efeito da atmosfera de reação nos rendimentos da 1ª fração dos produtos líquidos destiláveis. Parâmetros de reação: Temperatura – 420°C; tempo – 10 e 30 minutos; atmosfera de vácuo e azoto.**

Quanto ao efeito da atmosfera de reação relativamente à composição da 1ª Fração, tanto no óleo de palma usado como no óleo de girassol usado com um tempo de reação de 30 minutos, verifica-se que com uma atmosfera de azoto comparando com a de vácuo, há um ligeiro aumento dos compostos mais voláteis entre C7 a C9 e uma diminuição dos compostos com uma volatilidade inferior entre C9 a  $\geq C15$ , Figura 3.28. O que poderá indicar que com um tempo de reação de 30 minutos, o azoto tende a favorecer a formação de compostos mais voláteis semelhantes à gasolina.

Quanto ao óleo de girassol usado com tempo de reação de 10 minutos, comparando os ensaios a vácuo com os ensaios com uma atmosfera de azoto, verifica-se também um ligeiro aumento dos compostos mais voláteis entre C7 a C8, diminuindo a partir deste até ao C13 e aumentando novamente até ao final. Poderá se dizer que com um tempo de reação de 10 minutos, na pirólise de óleo de girassol usado o azoto tende a favorecer a formação de compostos menos voláteis.

### 3.8. Caracterização dos bio-carvões

Como referido anteriormente, para além dos produtos gasosos e líquidos, obteve-se também um produto sólido sob a forma de bio-carvão. Inicialmente, quando o bio-carvão foi recolhido do reator vinha sob a forma de uma “lama”, no entanto após a sua secagem e descontaminação obteve-se um carvão sólido de reduzida granulometria, de cor negra brilhante e cheiro pouco intenso.

### 3.8.1. Análise imediata, análise elementar e poder calorífico

Na análise do bio-carvão, foi feita a análise elementar que forneceu informações em percentagem de peso seco de cada um dos elementos constituintes do composto (azoto, carbono, hidrogénio, enxofre e oxigénio), a análise imediata determinou o teor de cinzas e com os valores dessas duas análises foi então possível determinar o poder calorífico superior (PCS) dos bio-carvões (Tabela 3.10), segundo o método descrito no ponto (2.6.2).

**Tabela 3.10 - Concentração em peso seco dos elementos presentes nos bio-carvões, teor de cinzas e o poder calorífico superior (PCS).**

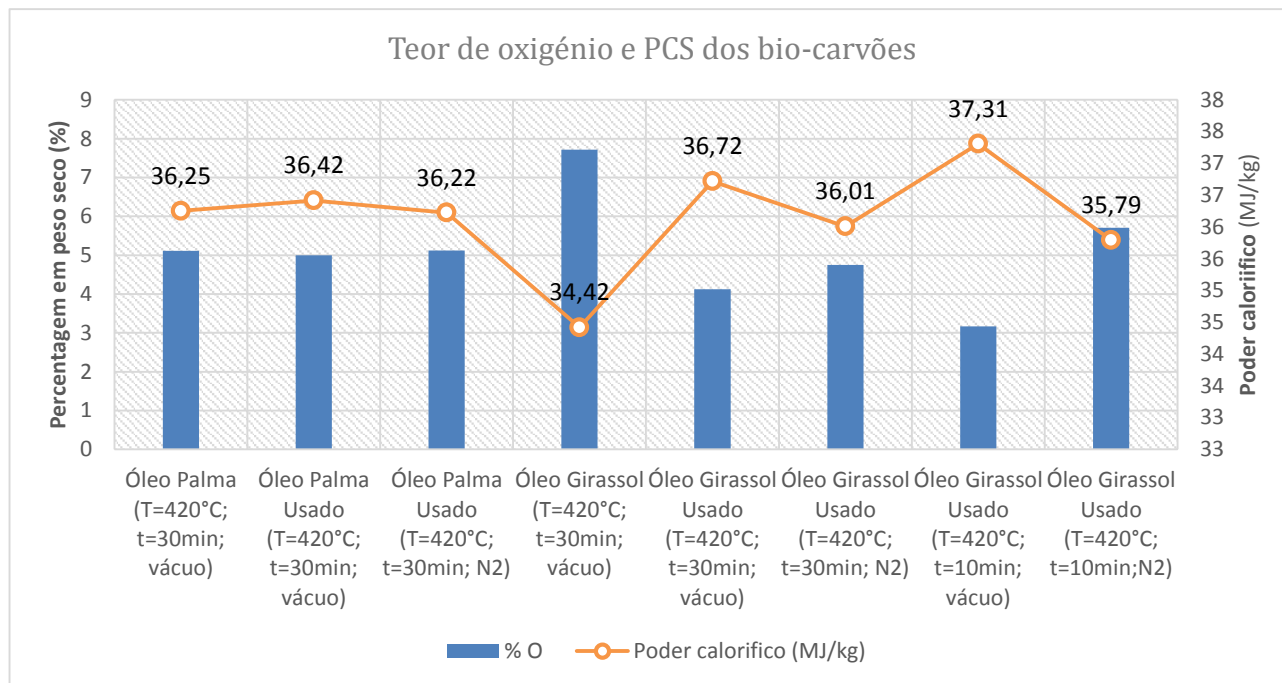
<b>Ensaio</b>	<b>N</b> (%)	<b>C</b> (%)	<b>H</b> (%)	<b>S</b> (%)	<b>O</b> (%)	<b>Teor de cinzas</b> (%)	<b>PCS</b> (MJ/kg)
<b>Óleo Palma Bruto</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,00	90,47	4,42	0,00	5,11	0,52	36,25
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=400°C; t=10min; vácuo)	0,00	90,44	4,56	0,00	5,00	0,58	36,42
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,00	90,49	4,39	0,00	5,12	0,42	36,22
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=420°C; t=30min; N <sub>2</sub> )	0,00	88,65	3,63	0,00	7,72	0,33	34,42
<b>Óleo Palma Usado</b> (T=420°C; t=10min; vácuo)	0,00	91,44	4,44	0,00	4,12	0,44	36,72
<b>Óleo Girassol Bruto</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,00	91,33	3,92	0,00	4,75	0,17	36,01
<b>Óleo Girassol Usado</b> (T=420°C; t=30min; vácuo)	0,00	92,20	4,63	0,00	3,17	0,36	37,31
<b>Óleo Girassol Usado</b> (T=420°C; t=30min; N <sub>2</sub> )	0,00	90,10	4,19	0,00	5,71	0,28	35,79

Após uma análise dos dados obtidos, observou-se uma semelhança entre os dados. Verificou-se que nenhum dos bio-carvões continha azoto (N) nem enxofre (S), resultado já esperado uma vez que pela análise elementar das matérias-primas se verificou que estas também não continham estes elementos na sua composição. Quanto aos restantes elementos presentes nas amostras, confirmou-se então o predomínio das percentagens de carbono (C) que variou entre 88,65 e 92,20 %, hidrogénio (H) entre 3,63 e 4,63% e o oxigénio (O) entre 3,17 e 7,72 %.

Verificou-se assim que a composição dos bio-carvões é semelhante em todos os ensaios experimentais, predominando a percentagem de carbono (C), a seguir a percentagem de hidrogénio (H) e oxigénio (O).

Quanto ao PCS não se verificou uma grande diferença entre os vários bio-carvões, estes têm em média um PCS de 36,14 (MJ/kg)  $\pm$  0,84 (MJ/kg).

Verifica-se ainda que o PCS dos bio-carvões está relacionado com a percentagem de oxigénio e carbono presente, assim o menor PCS (34,42 (MJ/kg)) corresponde ao ensaio com óleo palma usado (T=420°C; t=30min; N<sub>2</sub>) que teve a maior percentagem de oxigénio (7,72%) e a menor percentagem de carbono (88,65%) entre as várias amostras. E o maior PCS (37,31 (MJ/kg)) corresponde ao ensaio com óleo de girassol usado (T=420°C; t=30min; vácuo) que teve a menor percentagem de oxigénio (3,17%) e a maior percentagem de carbono (92,10%) entre as várias amostras. Na Figura 3.29 verifica-se a variação do PCS com a percentagem de oxigénio presente nos vários bio-carvões.



**Figura 3.29 - Comparação do teor de oxigénio e o poder calorífico superior dos vários bio-carvões obtidos**

Quanto ao teor de cinzas, verificaram-se percentagens entre 0,17% e 0,58%.

É ainda importante referir que não se verificou formação de bio-carvão em dois ensaios, no ensaio com Óleo Palma Usado (T=400°C; t=10min; vácuo) e no ensaio com Óleo Palma Usado (T=420°C; t=10min; vácuo).



## 4. CONCLUSÕES

Devido a fatores políticos, sociais e económicos, à cada vez mais a necessidade de desenvolver novos combustíveis renováveis e produtos químicos para complementar ou substituir os atuais produtos derivados dos combustíveis fósseis. Foi neste sentido que se decidiu estudar a potencialidade de conversão dos óleos vegetais usados através do processo de pirólise, permitindo ao mesmo tempo encontrar uma forma de valorização alternativa destes resíduos.

Assim sendo, o óleo de palma e girassol que são duas matérias-primas de uso corrente na indústria alimentar, e os respetivos óleos usados um subproduto dessas mesmas indústrias, mostraram-se interessantes para o estudo e uma oportunidade de inovação, dos quais se pretendeu obter biolíquidos e biocombustíveis.

No sentido de se tentar perceber os efeitos das condições de ensaio nos rendimentos e taxa de conversão dos produtos obtidos, foram estudadas as variáveis de, temperatura de reação de 400°C ou 420°C; tempo de reação de 10 minutos ou 30 minutos e variação da atmosfera de reação a vácuo ou com a presença de azoto, no sentido de se analisar os efeitos no processo e encontrar as condições que maximizassem a conversão dos óleos vegetais em produtos líquidos com elevado poder calorífico e teor de hidrocarbonetos, que após destilação revelassem uma fração mais volátil semelhante à gasolina, uma fração menos volátil semelhante ao diesel e uma menor fração não destilável.

De forma a se avaliar as melhores condições de ensaio, as matérias-primas foram caracterizadas a nível da densidade, índice de acidez e análise elementar; foram analisados os rendimentos dos produtos gasosos, líquidos e sólidos; fez-se análises qualitativas dos produtos gasosos por cromatografia gasosa; caracterizou-se os bio-óleos pela densidade, análise elementar e poder calorífico; fez-se a análise dos rendimentos de destilação dos produtos líquidos e a análise qualitativa por GC-FID; e a análise imediata, elementar e o poder calorífico dos produtos sólidos.

Pela análise das matérias-primas conseguiu-se perceber que os óleos usados possuem um maior índice de acidez comparativamente aos respetivos óleos brutos, quanto à densidade das várias matérias-primas estas são muito semelhantes entre si.

Pela análise dos rendimentos mássicos dos produtos obtidos, verificou-se um predomínio dos produtos líquidos comparativamente à produção de produtos gasosos e sólidos. O rendimento dos produtos líquidos foi sempre superior a 60% (m/m), tendo variado entre 64,4 e 89,6% (m/m), enquanto o rendimento dos produtos gasosos variou entre 10,4 e os 19,5% (m/m) e os produtos sólidos entre 0,4 e os 8,3% (m/m). Visto o principal objetivo deste trabalho ser a produção de produtos líquidos, concluiu-se que o processo de pirólise nas condições estudadas foi um sucesso.

No sentido de se maximizar a produção de líquidos em geral, verificou-se não haver diferenças significativas entre os óleos brutos e os óleos usados, obtendo-se igualmente bons rendimentos com os óleos usados, apesar de com o óleo de palma bruto e usado obter-se menos produtos sólidos e gasosos comparativamente com ao óleo de girassol bruto e usado. Relativamente à temperatura de reação esta demonstrou ser determinante, pois apesar de a 400°C obter-se um maior rendimento de produtos líquidos, depois de destilados verifica-se um elevado rendimento da fração não destilável, invertendo quando se passa para uma temperatura de reação de 420°C. Assim o aumento da temperatura de reação aumenta o rendimento dos produtos líquidos destiláveis, diminuindo os não destiláveis, o que indicou também uma maior conversão do produto original. Quanto ao efeito do tempo e atmosfera de reação, não se verificaram diferenças significativas concluindo-se assim a pouca relevância destes fatores no rendimento dos produtos obtidos.

Relativamente à composição do produto gasoso verificou-se sobretudo um predomínio das concentrações de monóxido de carbono entre 32,56 e 73,20 % o que poderá indicar que estes produtos gasosos possuem um elevado poder calorífico. O dióxido de carbono variou entre 10,17 e 25,03% e o metano em menor quantidade entre 3,34 e 23,04%, verificou-se ainda um aumento da concentração de azoto nos ensaios realizados com atmosfera de azoto. No entanto não se verificaram diferenças significativas na composição entre óleos brutos e óleos usados. Com o aumento da temperatura verificou-se uma diminuição da concentração de monóxido de carbono, aumentando a concentração de metano e dióxido de carbono. Relativamente ao efeito do tempo de reação não se verificaram diferenças significativas. A atmosfera de reação, verifica-se um aumento da concentração de azoto nos ensaios com uma atmosfera de azoto, diminuindo as concentrações de monóxido de carbono e dióxido de carbono, o que poderá traduzir-se numa diminuição do poder calorífico dos produtos gasosos.

Na caracterização dos bio-óleos verificaram-se diferenças significativas na densidade entre os bio-óleos obtidos nos ensaios a vácuo e nos ensaios com uma atmosfera de azoto. Nos ensaios a vácuo obteve-se uma densidade média de 0,814 g/ml  $\pm$  0,009 g/ml e nos ensaios com atmosfera de azoto obteve-se uma densidade média e 0,756 g/ml  $\pm$  0,034 g/ml, valores semelhantes aos da matéria-prima, ligeiramente inferior nos ensaios com azoto. Relativamente à análise elementar verificou-se um predomínio das percentagens de carbono entre 41,93% e 82,40%, hidrogénio entre 6,56% e 12,38% e o oxigénio entre 6,35% e 51,39%. Quanto ao poder calorífico superior não se verificou uma grande diferença entre os vários bio-óleos, com a exceção de um (Óleo Palma Usado (T=420°C; t=30 min; vácuo)), assim com a exceção do bio-óleo indicado, os vários bio-óleos tiveram em média um PCS de 40,03 (MJ/kg)  $\pm$  1,85 (MJ/kg). O que é já um bom indicador da possível utilização direta deste bio-óleos para combustão.

Estes bio-óleos foram destilados, o que permitiu isolar a parte do bio-óleo que foi termicamente decomposta, obtendo-se na maior parte dos casos 3 frações, uma fração mais volátil (1ª Fração) comparável à gasolina, uma fração menos volátil (2ª Fração) comparável ao diesel e uma fração de líquido

residual (Fração não destilável). Em geral verificou-se uma percentagem elevada de produtos líquidos destilados, o que indica que uma elevada quantidade do óleo original foi decomposta, predominando a 1ª Fração. Verificou-se ainda que o óleo de palma bruto e usado, forma sobretudo produtos mais voláteis de menor peso molecular (1ª Fração) e produtos de elevado peso molecular não voláteis (Fração não destilável). Quanto à fração de volatilidade intermédia (2ª Fração), verificou-se que o óleo de girassol bruto e usado forma mais comparativamente ao óleo de palma, no entanto predominam igualmente a 1ª Fração e a Fração não destilável. Relativamente ao efeito da temperatura de reação verifica-se que esta influencia os rendimentos de destilação, uma maior temperatura traduz-se num maior rendimento da 1ª Fração e 2ª Fração e uma redução do Fração não destilável, o que indica que ao aumentar a temperatura de reação à uma maior quebra das moléculas e consequentemente uma maior conversão do óleo original. O tempo de reação demonstrou influenciar igualmente o rendimento dos produtos líquidos e dos respetivos destilados, ao passar de um tempo de reação de 10 para 30 minutos verifica-se uma diminuição do rendimento dos produtos líquidos, no entanto há um aumento da 1ª Fração e diminuição da Fração não destilável. Relativamente ao efeito da atmosfera de reação, verificou-se que nos ensaios com atmosfera de azoto deixou de existir 2ª Fração, aumentando a 1ª Fração e diminuindo a Fração não destilável. Este é um bom indicativo para a produção em maior quantidade de biocombustíveis semelhantes à gasolina.

Pela análise em GC-FID das frações destiladas, verificou-se na 1ª Fração do óleo de girassol bruto e usado um predomínio em componentes com um número de carbono entre C7 e C12 o que corresponde à gama da gasolina. Quanto ao óleo de palma bruto e usado verificou-se uma superioridade dos componentes com número de carbonos entre C7 e C14, ou seja apanha toda a gama correspondente à gasolina até ao início da gama do diesel. No entanto, apesar de se verificarem algumas diferenças entre o óleo bruto e o respetivo óleo usado, maiores no óleo de girassol no óleo de palma nem tanto, as diferenças não são muito significativas. Podendo-se afirmar que os produtos obtidos na pirólise com óleos vegetais usados possuem uma composição semelhante à pirólise com óleos vegetais brutos. O que é um bom indicativo de que o processo de pirólise é um bom meio para a valorização de óleos vegetais usados.

Quanto à 2ª Fração verifica-se um predomínio em componentes com um número de carbono entre C14 e  $\geq$ C18, o que indica uma tendência para a formação de componentes com uma composição semelhante ao diesel. Quanto ao óleo de palma bruto e usado não se verificam diferenças significativas nas concentrações dos componentes com o mesmo número e carbono, aumentando a concentração dos componentes com o aumento do número de carbonos. No óleo de girassol usado verifica-se a mesma tendência, no óleo de girassol bruto nem tanto verificando-se um pico de concentração em C15-C16 e outro em C17-C18.

Relativamente ao efeito da temperatura na 1ª Fração, verifica-se que o aumento da temperatura teve o efeito de uniformizar a concentração dos componentes entre C7 e C14. Quanto à 2ª Fração, verifica-se que ao aumentar a temperatura à uma maior conversão do óleo original, uma vez que se verifica a

diminuição do elemento presente em maior concentração no óleo original com o favorecimento de componentes com maior peso molecular.

Quanto ao efeito do tempo de reação na composição da 1ª Fração nos ensaios a vácuo não se verificaram diferenças significativas, podendo dizer-se que não influenciou a composição da 1ª Fração. Na 2ª Fração no óleo de girassol usado também não se verificaram diferenças significativas, no óleo de palma com o aumento do tempo de reação de 10 para 30 minutos verifica-se uma diminuição dos compostos mais pesados ( $\geq C18$ ), aumentando e uniformizando as concentrações entre C16 e C18. O que quer dizer que houve uma maior conversão do óleo original. Nos ensaios com atmosfera de azoto o tempo de reação também influencia, com o aumento do tempo tem tendência a formar compostos mais voláteis com composição semelhante ao diesel, diminuindo os menos voláteis.

Quanto à atmosfera de reação para a composição da 1ª Fração verifica-se que com um tempo de reação de 30 minutos tanto no óleo de palma usado como no óleo de girassol usado, o azoto tende a favorecer a formação de compostos mais voláteis semelhantes à gasolina. Quanto ao óleo de girassol usado com um tempo de reação de 10 minutos, o azoto tende a favorecer a formação de compostos menos voláteis semelhantes ao diesel.

Nos bio-carvões pela análise elementar verificou-se o predomínio das percentagens de carbono entre 88,65 e 92,20 %, hidrogénio entre 3,63 e 4,63% e o oxigénio entre 3,17 e 7,72 %. Quanto ao PCS verificou-se uma semelhança de valores entre os vários bio-carvões, assim em média tiveram um PCS de  $36,14 \text{ (MJ/kg)} \pm 0,84 \text{ (MJ/kg)}$ . Verificou-se ainda que o PCS encontra-se relacionado com as percentagens de carbono e oxigénio, aumentando com o aumento da percentagem de carbono e diminuição da percentagem de oxigénio, e diminuindo com a diminuição da percentagem de carbono e aumento do oxigénio.

Para finalizar e olhando para todos os dados obtidos, é possível inferir que o processo de pirólise pode muito bem apresentar um interesse comercial sendo que todos os seus produtos têm, que mais não seja, um valor energético, podendo ainda ser utilizado pela indústria em questão, ajudando a reduzir os consumos e gastos energéticos.

## 5. SUGESTÕES

No seguimento deste trabalho de forma a melhorar e completar os resultados obtidos, em trabalho futuro seria importante a realização de alguns processos e etapas que não foram aqui realizados.

Na análise das matérias-primas não foi possível determinar experimentalmente o perfil de ácidos gordos, seria importante para verificar e confirmar com os dados recolhidos na literatura.

Para permitir a correta análise e comparação dos resultados entre os vários ensaio de pirólise, seria importante realizar os ensaios que faltaram. O ensaio com óleo de palma usado a 420°C, 10 minutos e azoto, e o ensaio com óleo de girassol usado a 400°C, 10 minutos e vácuo.

Não foi possível determinar a quantidade de água dos produtos líquidos e dos destilados, sugere-se assim a sua determinação por exemplo, através da técnica de *Karl Fischer*, com o objetivo de quantificar e tentar perceber qual a influência no processo de armazenagem destes produtos.

Não foi também possível realizar a análise dos produtos líquidos por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS), o que seria importante para a identificação e quantificação dos diferentes grupos de compostos presentes nas duas frações destiláveis (1ª e 2ª Fração) e desta forma perceber-se quais os mecanismos envolvidos e que mais influenciam a estabilidade dos produtos.

Sugere-se ainda uma análise e caracterização mais alargada dos produtos obtidos, nomeadamente dos produtos líquidos e desta forma comprovar a semelhança destes produtos com os combustíveis derivados do petróleo, tais como o número de cetano, viscosidade, estabilidade de oxidação, ponto de fulgor, entre outros.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- A.V. BRIDGWATE - Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* Vol. 91 (2003) p.87–102.
- A.V. BRIDGWATER, A.J. TOFT, J.G. BRAMMER - A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 6 (2002) p. 181–248.
- A.V. BRIDGWATER, G.V.C. PEACOCKE - Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 4 (2000) 1-73.
- ANDRÉ LIMA CARDOSO – Pirólise lenta de serragem de eucalipto para a obtenção de bio-óleo e carvão. Dissertação Universidade Federal de Santa Maria (2004) [Consult 20-Agosto-2013]. Disponível em WWW: <URL [http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=737](http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=737) >
- ASTM D 2887–99 - Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. American National Standard (1999).
- AYHAN DEMIRBAS – Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* Vol. 42 (2001) p. 1357-1378.
- AYHAN DEMIRBAS - Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management* Vol. 50 (2009) p. 2782–2801.
- AYHAN DEMIRBAS - Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion & Management* Vol. 41 (2000) p. 633-646.
- AYSE E. PUTU, ESIN APAYDINA, ERSAN PUTUN - Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy* Vol. 29 (2004) p. 2171–2180.
- B.V. BABU, A.S. CHAURASIA - Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. *Energy Conversion and Management* Vol. 45 (2004) p. 1297–1327.
- BASAK BURCU UZUN, AYSE EREN PUTU, ERSAN PUTU - Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. *Bioresource Technology* Vol. 97 (2006) p. 569–576.
- C. YUE, A.P. WATKINSON, J.P. LUCAS, K.H. CHUNG - Incipient coke formation during heating of heavy hydrocarbons. *Fuel* Vol. 83 (2004) p. 1651–1658.

- CARMEN DOBARGANES, GLORIA MÁRQUEZ-RUIZ, JOAQUÍN VELASCO - Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology* Vol.102, (2000) p. 8-9
- CHEMISTRY REFERENCE. Melting and Boiling Points, [Consult. 10-Setembro-2013] Disponível em WWW: <URL:http://www.chemistry-reference.com/alkanes/index.asp>
- CHEMPRO - Top-notch technology in production of oils and fats , [Consult. 21-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL http://www.chempro.in/palmoilproperties.htm >
- CODEX-STAN 210-1999 - Codex Standard for Named Vegetable Oils. Codex Alimentarius (1999).
- D.Y.C. LEUNG, Y. GUO - Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* Vol. 87 (2006) p. 883–890.
- DANIELA G. LIMA, VALERIO C.D. SOARES, ERIC B. RIBEIRO, DANIEL A. CARVALHO, ÉRIKA C.V. CARDOSO, FLÁVIA C. RASSI, KLEBER C. MUNDIM, JOEL C. RUBIM, PAULO A.Z. SUAREZ - Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* Vol. 71 (2004) p. 987–996.
- DAVID CHIARAMONTI, ANJA OASMAA, YRJO SOLANTAUSTA - Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 11 (2007) p. 1056–1086.
- DINESH MOHAN, CHARLES U. PITTMAN, JR., PHILIP H. STEELE - Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* Vol. 20 (2006), p. 848-889.
- DIRECTIVA 2009/28/CE - Relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. Directiva Europeia (2009).
- DULCÍNEA SANTOS, IBRAHIM GULYURTLU, ISABEL CABRITA - Materiais e Energia. Conversão Termoquímica de Combustíveis. *Corrosão e Protecção de Materiais*. Vol. 29 (2010)
- E.P. KALOGIANNI, T.D. KARAPANTSIOS, R. MILLER - Effect of repeated frying on the viscosity, density and dynamic interfacial tension of palm and olive oil. *Journal of Food Engineering* Vol. 105 (2011) p.169–179.
- ELAINE A.F., MARIA G.L., MASSAO IONASHIRO, TATIANA Z., NELSON F. -Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química* Vol.27 (2002). [Consult. 20-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URLhttp://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702002000100010&script=sci\_arttext >

- ELIANA R. MACHADO· MARÍA D. GARCÍA· SHIRLEY P. ABRANTES - Palm and soybean oils alterations in the discontinued frying of potatoes. *Food Science and Technology* Vol. 28 (2008) [Consult 19-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20612008000400004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612008000400004) >
- EN 14104:2003 – Fat and derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of acid value. European Standard (2003).
- EUROPEAN BIODIESEL BOARD. Statistics – The EU biodiesel industry, [Consult. 19-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL <http://www.ebb-eu.org/stats.php> >
- FANGRUI MA, MILFORD A. HANNA - Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* Vol. 70 (1999) p. 1-15.
- FLAVIA C. C. OLIVEIRA, PAULO A. Z. SUAREZ E WILDSON L. P. DOS SANTOS - Biodiesel: Possibilidades e Desafios. *Química e Sociedade* (2007) [Consult 19-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf> >
- H.B. GOYAL, DIPTENDU SEAL, R.C. SAXENA - Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 12 (2006) p. 504–517.
- H.B. GOYAL, DIPTENDU SEAL, R.C. SAXENA - Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 12 (2008) p. 504–517.
- HASAN FERDI GERÇEL - Bio-oil production from *Onopordum acanthium* L. by slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Vol. 92 (2011) p. 233–238.
- INNOVATIVE CLEAN ENERGY. World Energy Production versus Consumption, [Consult 19-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL [http://www.iceuls.com/present\\_energy\\_resources/world\\_energy\\_production\\_vs\\_consumption.php](http://www.iceuls.com/present_energy_resources/world_energy_production_vs_consumption.php) >
- J. E. HUSTAD, SKREIBERG, O. K. SONJU - Biomass combustion research and utilisation in IEA countries. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 9 (1995) p. 235-255.
- J. M. ENCINAR, F. J. BELTRAN, A. BERNALTE, A. BIRO, J. F. GONZALEZ - Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. *Biomass and Bioenergy* Vol. 11 (1996) p. 397-409.



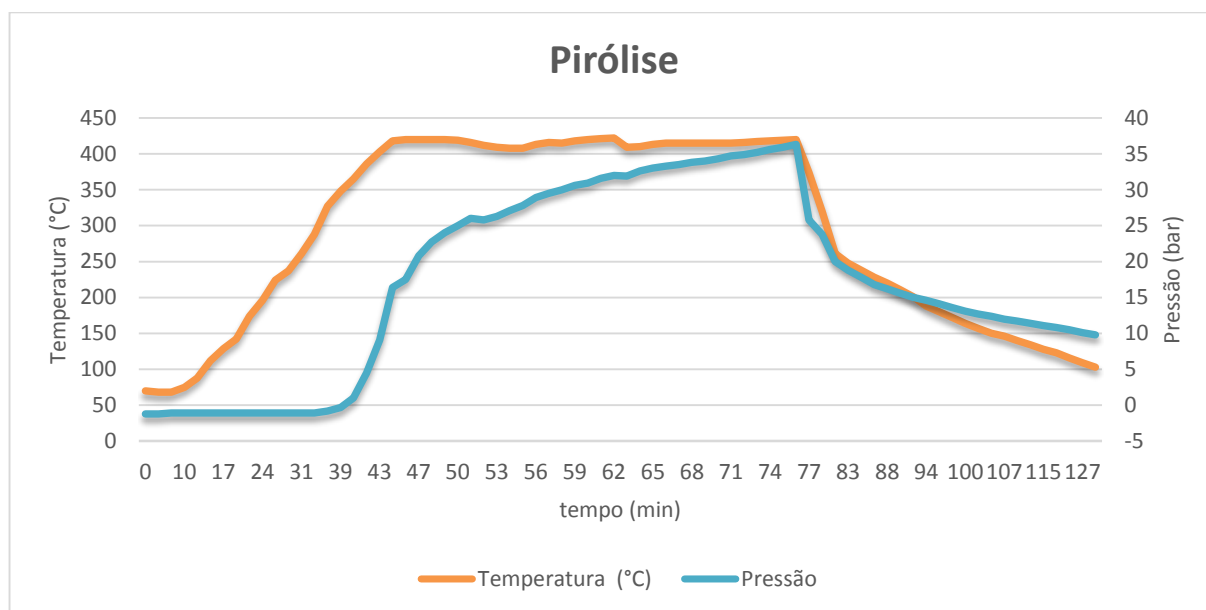
- J.D. ROCHA, J.M. MESA PÉREZ, L.A.B. CORTEZ - Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. UNIFEI (2004). [Consult 12-Junho-2013]. Disponível em WWW:<URL[http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso\\_cyted/files/pdf/Tema%202%20Processos%20e%20Tecnologias%20para%20a%20Conversao%20do%20Bagaco%20e%20Energia%20e%20Combustiveis/Pirolise.pdf](http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf/Tema%202%20Processos%20e%20Tecnologias%20para%20a%20Conversao%20do%20Bagaco%20e%20Energia%20e%20Combustiveis/Pirolise.pdf)>
- J.G. BRAMMER, M. LAUER, A.V. BRIDGWATER - Opportunities for biomass-derived “bio-oil” in European heat and power markets. *Energy Policy* Vol. 34 (2006) p. 2871–2880
- J.M. Encinar, J.F. González, J. González - Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology* Vol. 68 (2000) p. 209–222.
- JACQUES LÉDÉ - Solar thermochemical conversion of biomass. *Solar Energy* Vol. 65 (1999), p. 3–13.
- K. ANNAMALAI, J.M. SWEETEN, S.C. RAMALINGAM - Estimation of gross heating values of biomass fuels. *American Society of Agricultural Engineers* Vol. 30, nº 4 (1987) p. 1205-1208.
- K.D. MAHER, D.C. BRESSLER - Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology* Vol. 98 (2007) p. 2351–2368.
- L. FAGBEMI, L. KHEZAMI, R. CAPAR - Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy* Vol. 69 (2001) p. 293–306.
- M.F. DEMIRBAS, MUSTAFA BALAT - Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: A global perspective. *Energy Conversion and Management* Vol. 47 (2006) p. 2371–2381.
- M.J. HAAS, T.A. FOGLIA - Alternative feedstocks and technologies for biodiesel production. Cit. por: EGIDIO VIOLA , ALESSANDRO BLASI, VITO VALERIO, IVAN GUIDI, FRANCESCO ZIMBARDI, GIACOBBE BRACCIO, GIROLAMO GIORDANO - Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous. *Catalysis Today* Vol. 179 (2012) p. 185– 190.
- MALAYSIAN PALM OIL COUNCIL – The Oil. [Consult 19-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL [http://www.mpoc.org.my/The\\_Oil.aspx](http://www.mpoc.org.my/The_Oil.aspx)>
- MONISE MASUCHI, RENATA CELEGHINI, LIRENY G. GONÇALVES; RENATO GRIMALDI - Quantification of TBHQ (terc butyl hydroquinone) and oxidative stability evaluation of commercial sunflower oils. *Química Nova* Vol. 31 (2008) [Consult 19-Setembro-2013]. Disponível em WWW:< [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422008000500020](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500020)>

- OLIVEIRA M.F., VIEIRA O.V. – Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa. Documentos Embrapa (2004) [Consult 15-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL [http://www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao/documento\\_237.pdf](http://www.cnpso.embrapa.br/download/publicacao/documento_237.pdf) >
- PAUL T. WILLIAMS, SERPIL BESLER - The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, Vol. 7 (1996) p. 233-250.
- PAULO A. Z. SUAREZ, SIMONI M. PLENTZ MENEGHETTI - 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. *Química Nova*, Vol. 30 (2007) p. 2068-2071.
- PAULO A. Z. SUAREZ, SIMONI M. PLENTZ MENEGHETTI, MARIO R. MENEGHETTI, CARLOS R. WOLF - Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova* vol.30 (2007) [Consult 1-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000300028&script=sci\\_arttext&tlng=es](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000300028&script=sci_arttext&tlng=es) >
- PETER MCKENDRY - Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology* Vol. 83 (2002) p. 55–63.
- PHILIPP MORF, PHILIPP HASLER, THOMAS NUSSBAUMER – Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* Vol. 81 (2002) p. 843-853.
- PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS – Processos Químicos. [Consult 19-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=224&Itemid=415#1](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=224&Itemid=415#1) >
- R. FAHMI, A.V. BRIDGWATER, L.I. DARVELL, J.M. JONES, N. YATES, S. THAIN, I.S. DONNISON - The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel* Vol. 86 (2007) p. 1560–1569.
- S. CZERNIK, A. V. BRIDGWATER - Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* Vol. 18 (2004) p. 590-598.
- S. YORGUN, S. ŞENSÖZ, Ö.M. KOÇKAR - Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. *Biomass and Bioenergy* Vol. 20 (2001) p. 141-148.
- S.A. CHANNIWALA, P.P. PARIKH - A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel* Vol. 81 (2002) p. 1051-1063.

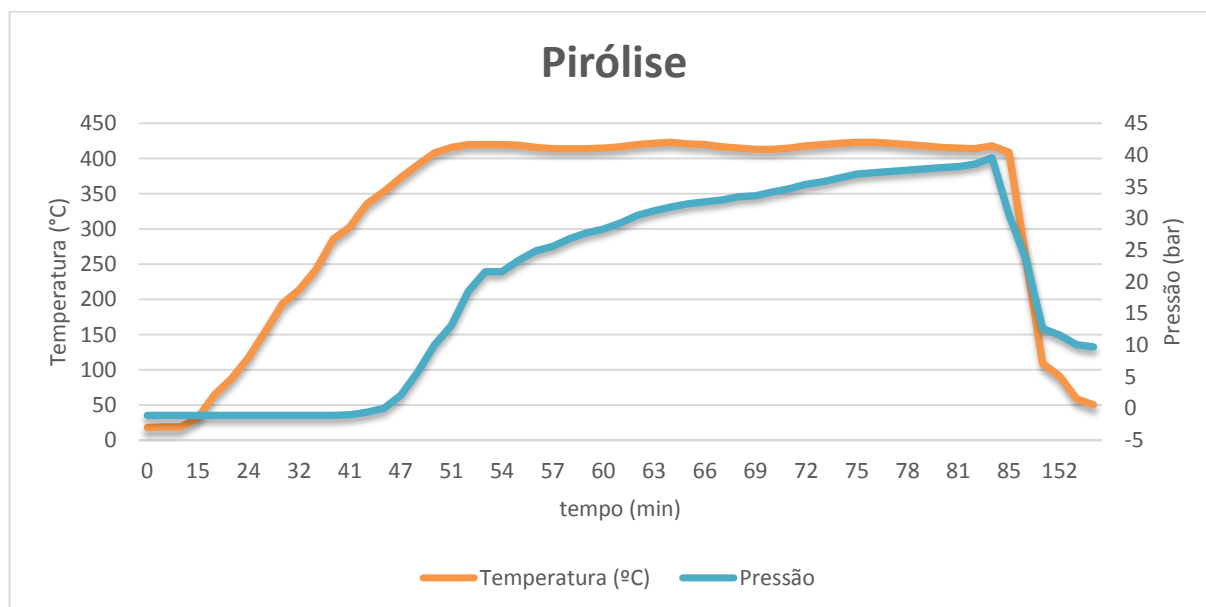
- SEVGI SENSOZ - Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. *Bioresource Technology* Vol 89 (2003) p. 307–311
- SEVGI SENSOZ, DILEK ANGIN - Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius L.*) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology* Vol. 99 (2008) p. 5492–5497.
- TIAN Hua, LI Chunyi, YANG Chaohe, SHAN Honghong - Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2008) Vol. 16(3) p. 394-400.
- TYAGI, V.K., VASISHTHA, A.K. - Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society* Vol. 73 (1996) p. 499–506.
- VALÉRIA CRISTINA RAMALHO, NEUZA JORGE - Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova* vol.29 (2006) [Consult. 20-Setembro-2013]. Disponível em WWW: <URL[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000400023](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400023)>



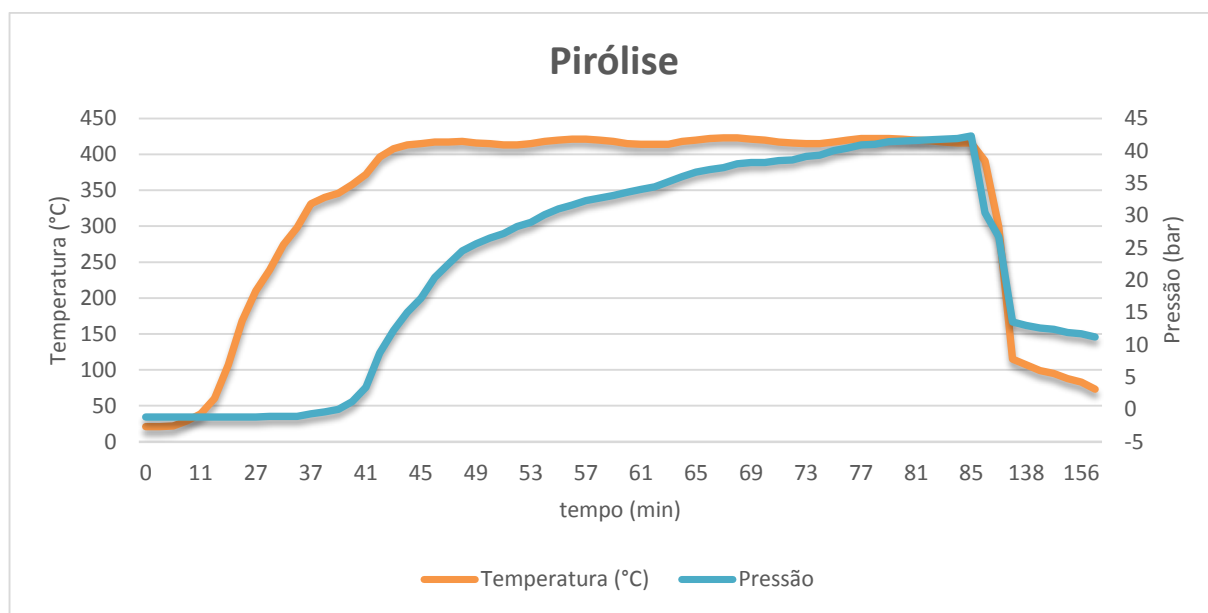
## ANEXO I – EXEMPLOS DE PERFIS DE VARIAÇÃO DE PRESSÃO E TEMPERATURA DURANTE OS ENSAIOS DE PIRÓLISE



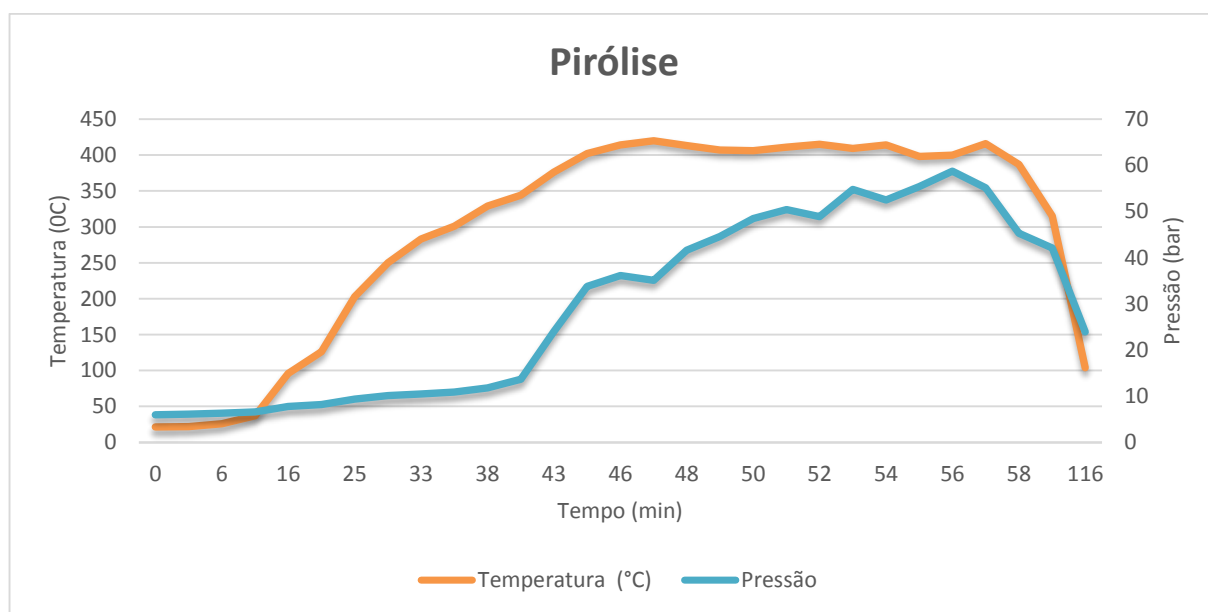
**Figura AI. 1 - Perfil da variação de temperatura e pressão durante o ensaio de pirólise de óleo de palma usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**



**Figura AI. 2 - Perfil da variação de temperatura e pressão durante o ensaio de pirólise de óleo de palma bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**

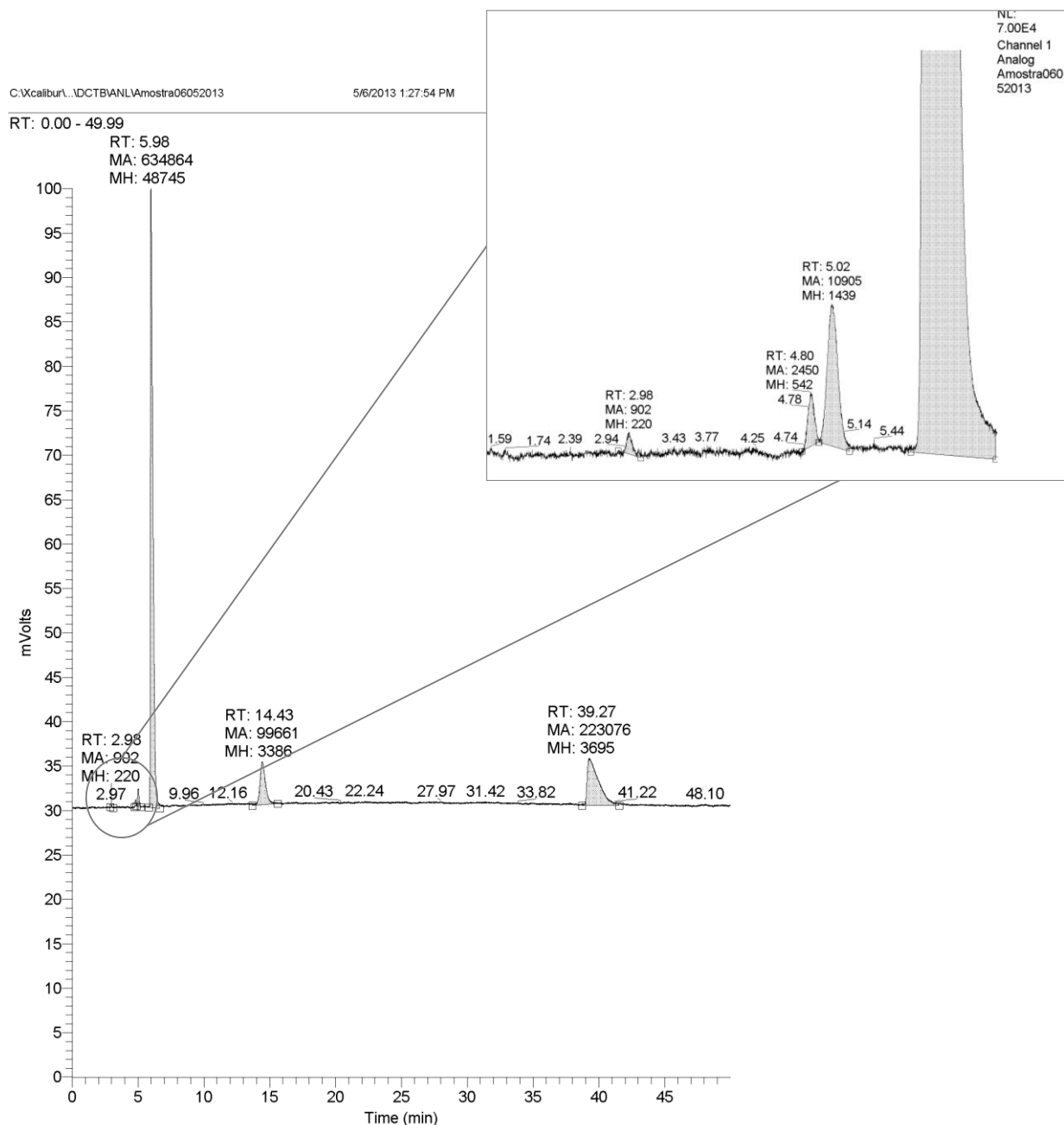


**Figura AI. 3 - Perfil da variação de temperatura e pressão durante o ensaio de pirólise de óleo de girassol usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**

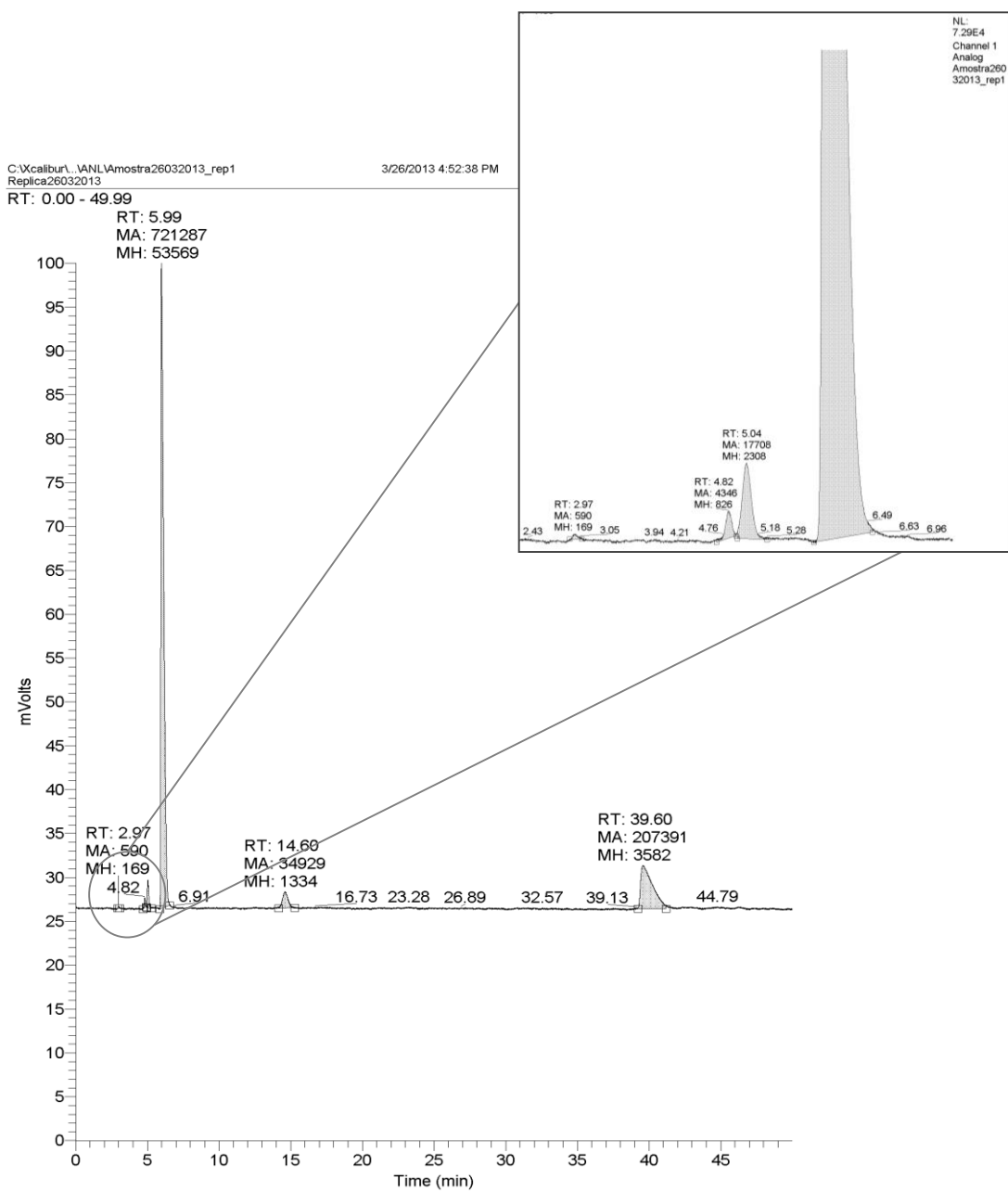


**Figura AI. 4 - Perfil da variação de temperatura e pressão durante o ensaio de pirólise de óleo de girassol usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 10 minutos, atmosfera de azoto.**

## ANEXO II - EXEMPLOS DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-TCD DA ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

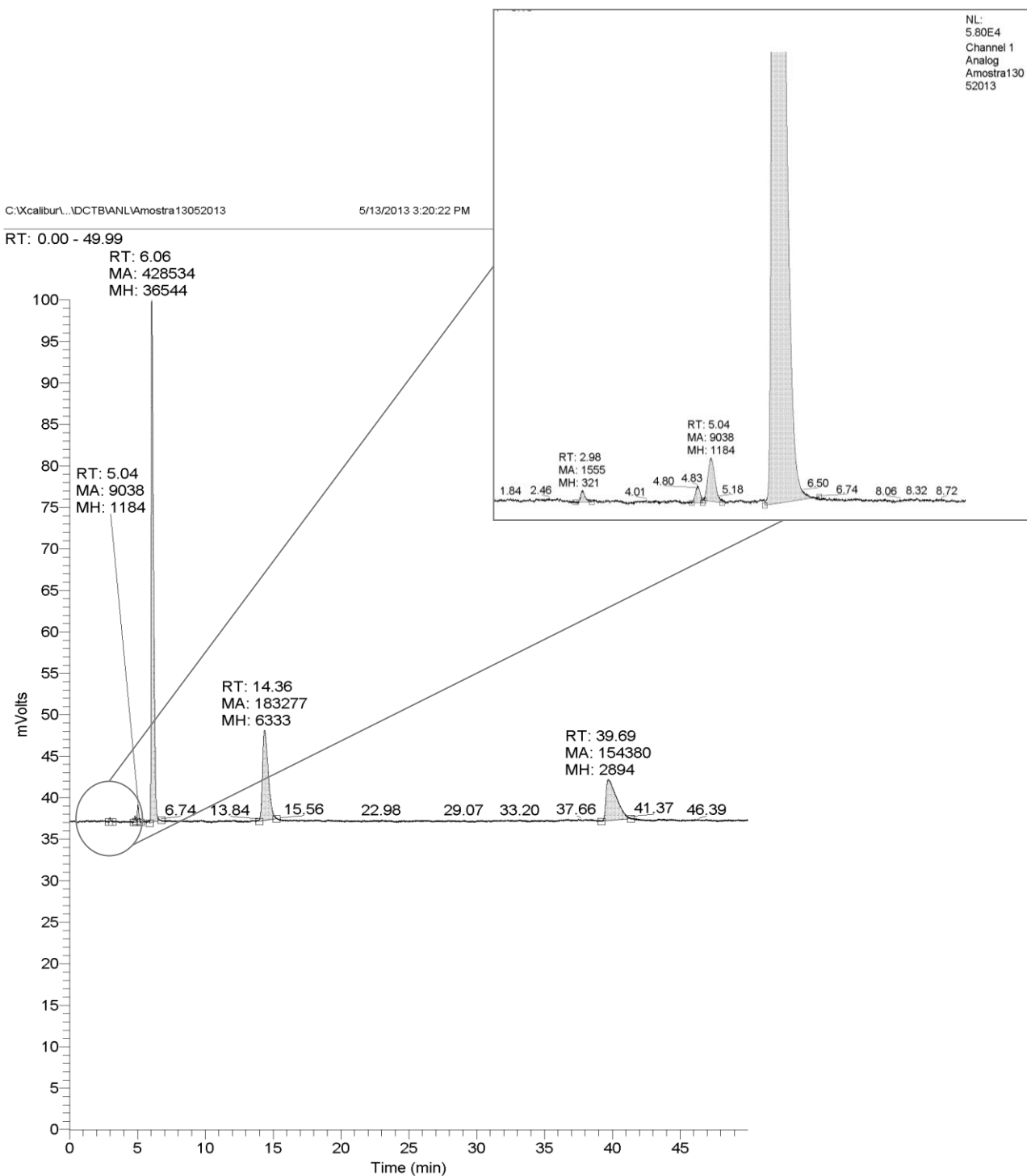


**Figura AII. 1 – Cromatograma de GC-TCD dos produtos gasosos obtidos no ensaio de pirólise de óleo de palma bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**

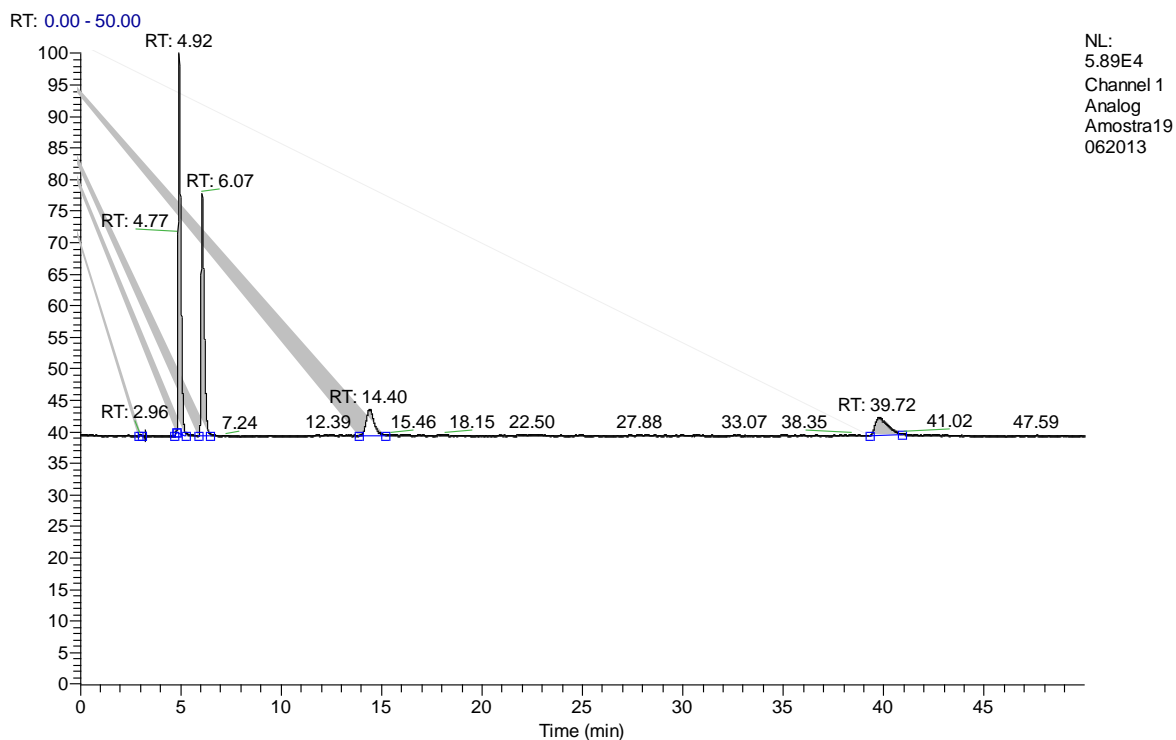


**Figura AII. 2 - Cromatograma de GC-TCD dos produtos gasosos obtidos no ensaio de pirólise de óleo de palma usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 400°C; tempo – 10 minutos, atmosfera de vácuo.**

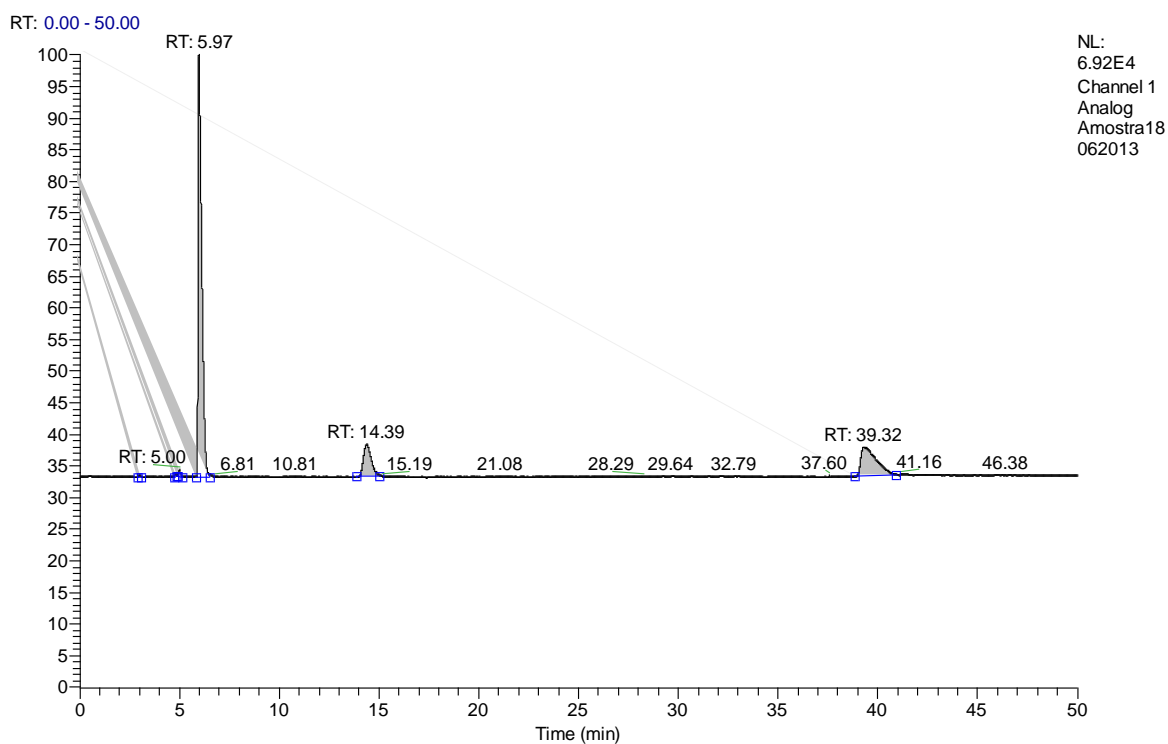




**Figura AII. 3 - Cromatograma de GC-TCD dos produtos gasosos obtidos no ensaio de pirólise de óleo de girassol bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos, atmosfera de vácuo.**



**Figura AII. 4 - Cromatograma de GC-TCD dos produtos gasosos obtidos no ensaio de pirólise de óleo de girassol usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 10 minutos, atmosfera de azoto.**



**Figura AII. 5 - Cromatograma de GC-TCD dos produtos gasosos obtidos no ensaio de pirólise de óleo de girassol usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 10 minutos, atmosfera de vácuo.**

### ANEXO III – EXEMPLOS DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC-FID DA ANÁLISE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DESTILADOS

- Cromatogramas da fração mais volátil (1ª Fração, 25°C – 150°C)

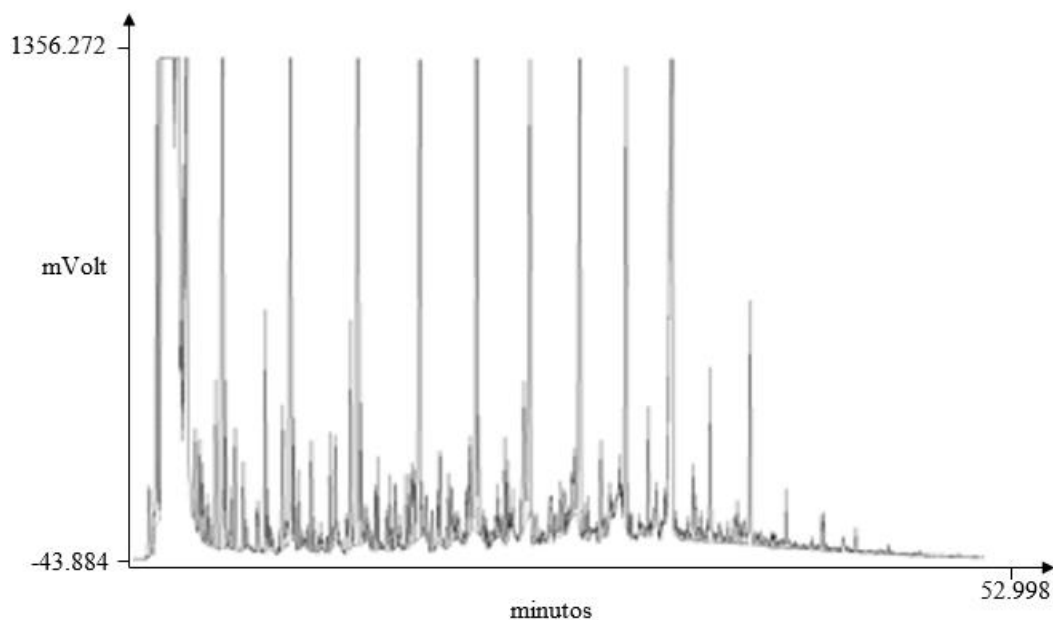


Figura AIII. 1 - Cromatograma de GC-FID da 1ª Fração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de palma bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 30 minutos, atmosfera de vácuo.

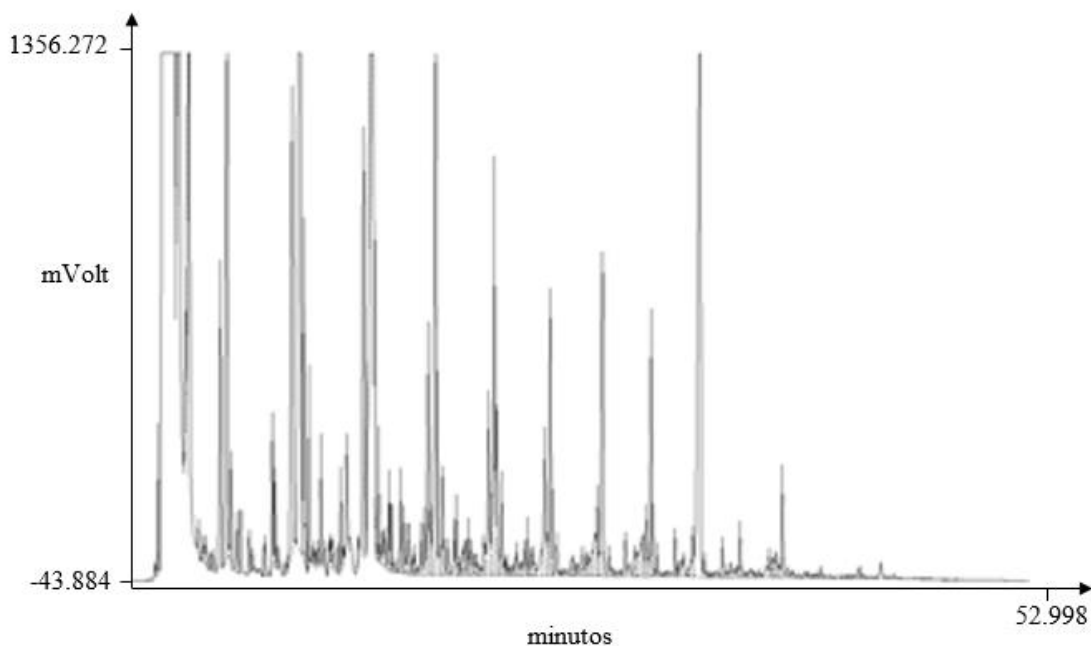
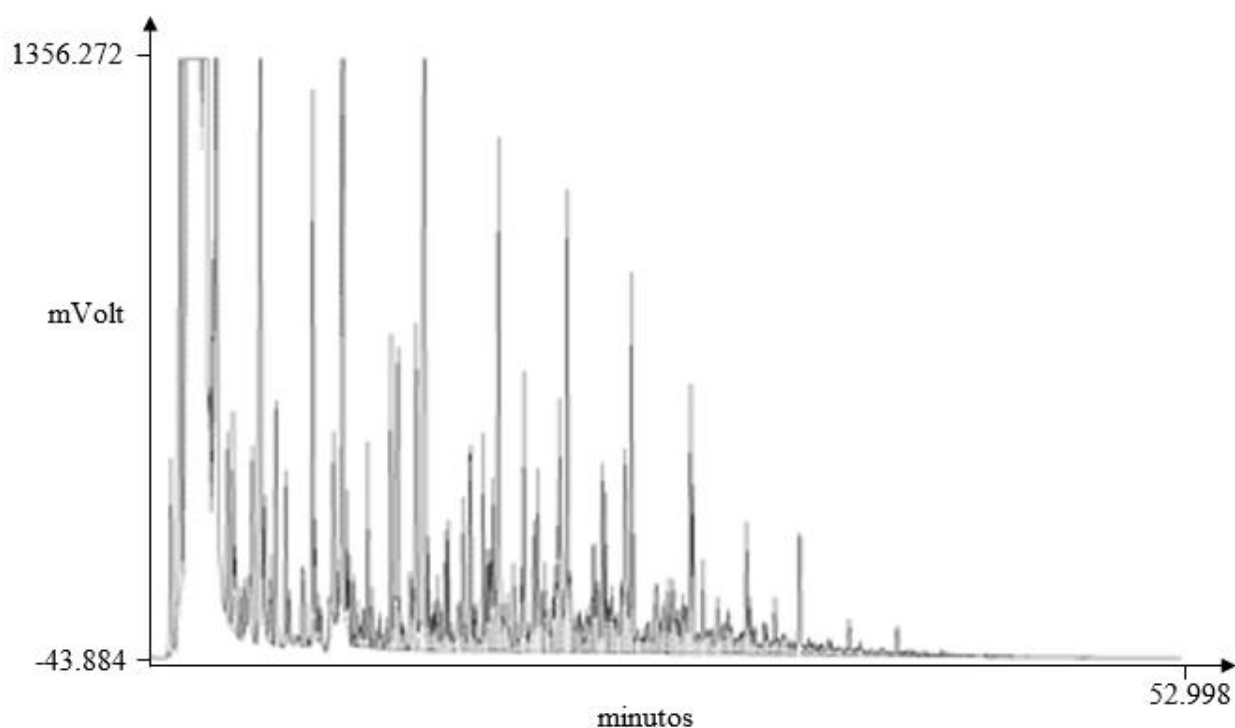
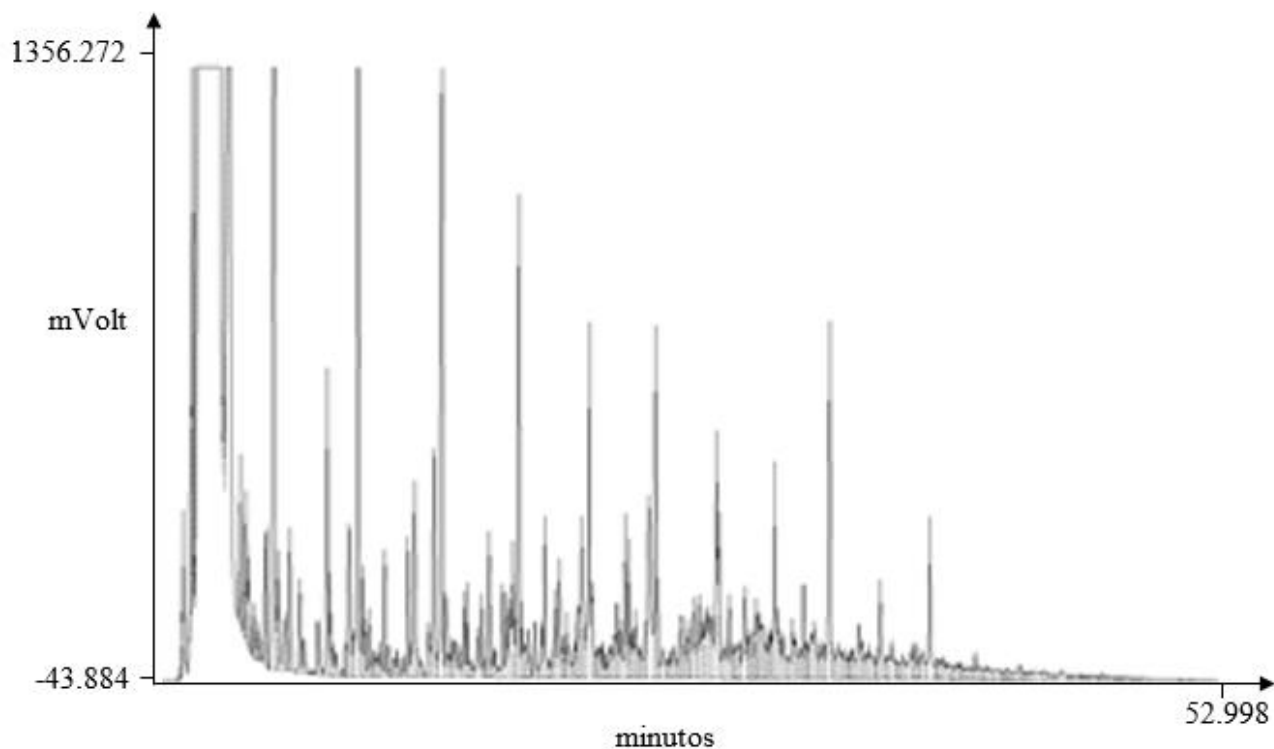


Figura AIII. 2 - Cromatograma de GC-FID da 1ª Fração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de palma usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo - 10 minutos, atmosfera de vácuo.

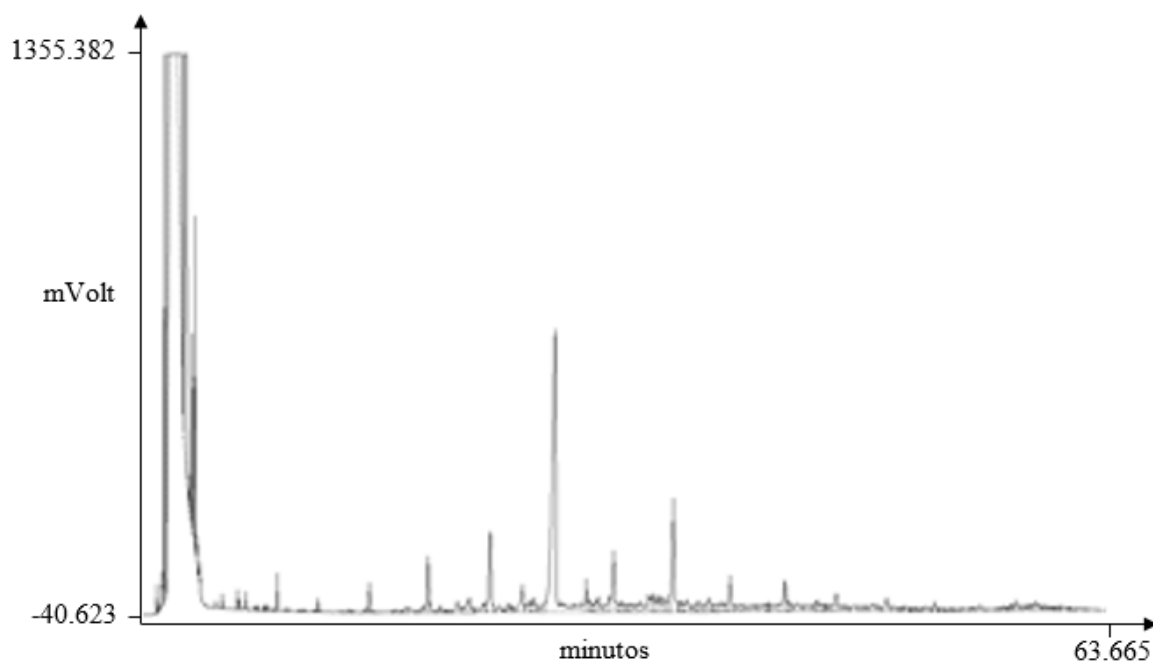


**Figura AIII. 3 - Cromatograma de GC-FID da 1ªFração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de girassol bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**

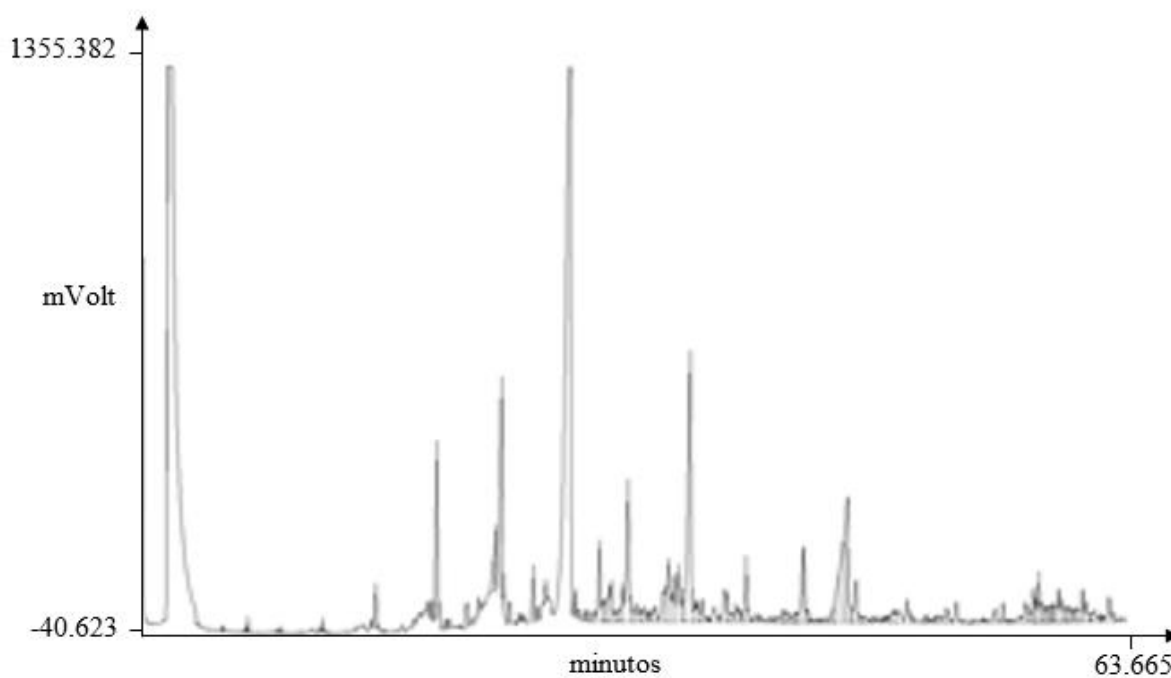


**Figura AIII. 4 - Cromatograma de GC-FID da 1ªFração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de girassol bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 10 minutos, atmosfera de azoto.**

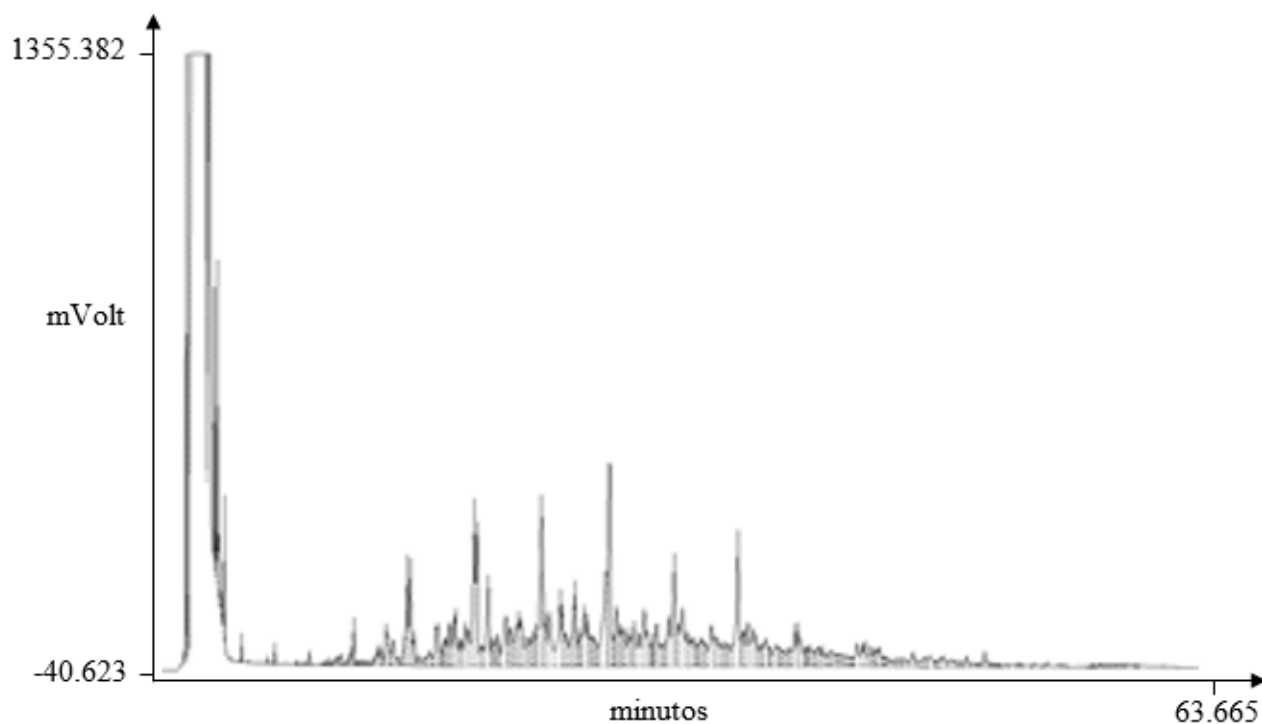
- Cromatogramas da fração menos volátil (2ªFração, 130°C – 190°C)



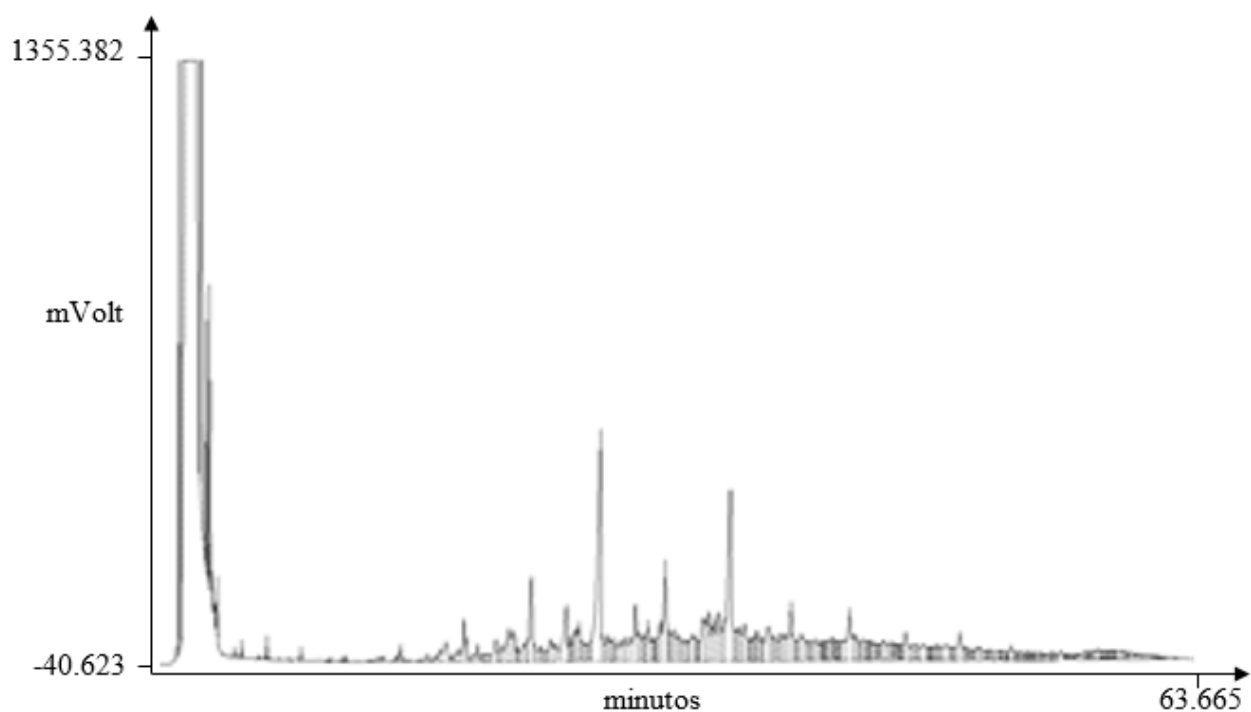
**Figura AIII. 5 - Cromatograma de GC-FID da 2ªFração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de palma bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**



**Figura AIII. 6 - Cromatograma de GC-FID da 2ªFração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de palma usado. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 10 minutos, atmosfera de vácuo.**



**Figura AIII. 7 - Cromatograma de GC-FID da 2ª Fração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de girassol bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 30 minutos, atmosfera de vácuo.**



**Figura AIII. 8 - Cromatograma de GC-FID da 2ª Fração dos produtos líquidos destilados obtidos no ensaio de pirólise de óleo de girassol bruto. Parâmetros de reação: Temperatura - 420°C; tempo – 10 minutos, atmosfera de vácuo.**